



João Miguel Campos Calão

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da Aplicação Industrial de Consórcios Biológicos
para Tratamento dos Efluentes da Refinaria de Sines e
Avaliação Económica**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Maria António Santos, Responsável da Área de Ambiente, Refinaria de Sines - Galp

Co-orientador: Mário Eusébio, Doutor, FCT-Nova

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Arguente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Vogal: Eng. Maria António Varandas Colaço Rodrigues dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2018

Estudo da aplicação industrial de consórcios biológicos para tratamento dos efluentes da Refinaria de Sines e Avaliação Económica

Copyright © João Miguel Campos Calão, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Dedico esta dissertação à minha família por todo o apoio,
ao meu pai, João Calão, pelo positivismo e confiança depositado em mim
à minha mãe, Cristina Campos, pela motivação e por acreditar sempre em mim.*

Agradecimentos

À FCT Nova, agradeço por me ter acolhido durante estes últimos 5 anos e permitir frequentar o curso de Engenharia Química e Bioquímica, ficando com esta “casa” para sempre no coração.

Agradeço à Galp, Refinaria de Sines, pela oportunidade de realizar a dissertação de mestrado num meio empresarial e pela disposição de todos os recursos necessários para a execução deste estudo. Muito obrigado a todos os que estiveram diretamente e indiretamente envolvidos no meu trabalho, contribuindo para uma excelente experiência e bom ambiente.

Tenho de agradecer à minha orientadora, Eng^a Maria António Santos, pelo apoio total e principalmente pela confiança depositada em mim. Da orientação levo vários ensinamentos e aprendizagens que me irão acompanhar para o futuro.

Agradeço ao meu co-orientador, Professor Mário Eusébio, pela ajuda e disponibilidade sempre demonstradas ao longo do estágio; sempre exigindo mais do meu trabalho, podendo assim melhorar continuamente.

Agradeço à área do Ambiente, Fábrica I, Fábrica II e Movimentação de Produtos pela disponibilização de recursos e ajuda sempre pronta. Em especial à Eng^a Sandra Dias pela boa disposição e amabilidade com que me recebeu na área do Ambiente, facilitando a minha integração na Refinaria.

Agradecimento especial à Eng^a Isabel Grilo, responsável do Laboratório, por todos os recursos disponibilizados e por toda a ajuda que permitiu a realização desta dissertação. Às analistas do Laboratório, Carla Costa e Ana Cavaco, agradeço todos os ensinamentos passados e em especial a forma como me receberam no Laboratório fazendo sempre um excelente ambiente de trabalho.

Aos Doutores Pedro Teixeira e Vitor Silva da empresa BioTask, pela ajuda e partilha de conhecimentos para a realização desta dissertação.

À doutoranda Ana Rita agradeço toda a partilha de conhecimento e disponibilidade demonstrada. A forma como me recebeu e integrou na Refinaria foram fundamentais para a realização do trabalho. Obrigado pela camaradagem e ajuda durante o estágio.

Agradeço aos meus amigos por todo o apoio e amizade incondicional, tornando estes 5 anos de faculdade especiais e inesquecíveis.

Por fim agradeço à minha família pelo apoio e compreensão demonstrados sempre. Em especial aos meus pais por tudo o que fizeram por mim e agradeço-lhes por tudo o que sou. O apoio incondicional, a paciência e confiança em mim foram determinante para terminar esta etapa.

“The most difficult thing is the decision to act, the rest is merely tenacity”

Amelia Earhart

Resumo

A indústria de refinação gera volumes elevados de efluentes industriais, caracterizados essencialmente pela presença de Hidrocarbonetos Totais (HT) e compostos fenólicos. Estes compostos são os principais responsáveis pela contaminação do efluente final na Refinaria de Sines, e consequentemente pelas elevadas tarifas imputadas à Galp pela AdSA.

O objetivo da presente dissertação é avaliar a remoção de compostos orgânicos (HT e compostos fenólicos) através da utilização de inóculos comerciais, seguido da proposta de três cenários de tratamento dos efluentes à escala industrial e análise da rentabilidade dos projetos.

Os resultados obtidos em ensaios laboratoriais, demonstram uma elevada eficácia por parte do inóculo comercial testado no efluente dos *Desalters*, das águas ácidas e dos efluentes juntos. Verificou-se que os efluentes juntos apresentam os melhores resultados, com uma redução de 76% de CQO e 99% de HT, decorridas 12 horas do início do ensaio. No *scale-up* para a escala piloto foi possível confirmar os resultados laboratoriais, com degradações de 63% e 97% de CQO e HT, respetivamente, após 12 horas.

Após verificada a aplicabilidade dos consórcios biológicos, foram propostos três cenários para o tratamento à escala industrial e respetiva avaliação económica. Conclui-se que nenhum dos cenários estudados inicialmente é economicamente viável, pois o parâmetro VAL apresenta valores negativos. Quanto ao critério do tempo de recuperação do capital, em todos os cenários apresenta tempos elevados, indicando um investimento de alto risco. Realizou-se a análise de sensibilidade à classe do efluente final (a enviar para a ETAR), concluindo-se que em classe I e tendo em conta as ocorrências em DP, o 1º cenário, com VAL 631 m€ e 2 232 m€, respetivamente, e o 3º cenário, com VAL 190 m€ e 1 791 m€, respetivamente, são economicamente rentáveis e viáveis.

Palavras-chave: Refinaria, Efluente de Refinaria, Hidrocarbonetos Totais (HT), Fenóis, Tratamento Biológico, Consórcio Biológico

Abstract

The Refinery industry generates large amounts of industrial effluents, characterized mostly by the presence of Hydrocarbon (HT) and phenolic compounds. These compounds are the main cause for the contamination of the final effluent in Sines Refinery and consequently for the payment of high fees to AdSA.

The aim of the present dissertation is to evaluate the removal of organic compounds by using commercial inoculums, followed by the proposal of 3 effluent treatment scenarios at industrial scale and analysis of project profitability.

The results obtained in the laboratory experiments show a high efficiency with the commercial inoculum tested in the desalter effluent, sour water and both effluents together. We could see that the combination of effluents shows better results, by reducing 76% of COD and 99% of HT, after 12 hours of experiment. In the pilot-scale test it was possible to confirm the laboratory results, since there was a reduction of 63% and 97% of COD and HT respectively, after 12 hours.

After verifying the applicability of biological consortiums, 3 scenarios were proposed for the industrial scale treatment and economical evaluation. The conclusion is that none of the evaluated scenarios are economically feasible, since the NPV criteria presents negative values. The time required for the investment to be recovered, in all the scenarios, is extensive and therefore the investment can be considered as high risk. A sensibility analysis was performed for the final effluent class (to be sent to WWTP) and the conclusion is that in class I, considering the occurrences in PD, the 1st scenario with NPV 631 m€ and 2 232 m€ and the 3rd scenario with NPV 190 m€ and 1 791 m€ are both feasible and economically profitable.

Keywords: Refinery, Refinery Wastewater, Hydrocarbon (HT), Phenols, Biological Treatment, Biological Consortium

Índice

LISTA DE FIGURAS	XV
LISTA DE TABELAS	XVII
SIGLAS	XIX
1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	1
2. INTRODUÇÃO.....	5
2.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA	5
2.2. EFLUENTES DE REFINARIA.....	6
2.2.1. <i>Desalter</i>	8
2.2.2. <i>Stripper das Águas Ácidas</i>	9
2.3. PRINCIPAIS CONTAMINANTES	11
2.3.1. <i>Hidrocarbonetos</i>	12
2.3.2. <i>Compostos Fenólicos</i>	13
2.4. TRATAMENTO FÍSICO.....	15
2.4.1. <i>Flotação</i>	15
2.5. TRATAMENTO BIOLÓGICO	17
2.5.1. <i>Sistema de Lamas Ativadas</i>	18
3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1. METODOLOGIA	21
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	22
3.2.1. <i>Ensaios Laboratoriais</i>	22
3.2.2. <i>Ensaio Piloto</i>	22
3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	23
3.3.1. <i>Carência Química de Oxigénio</i>	23

3.3.2.	<i>Carência Bioquímica de Oxigênio</i>	23
3.3.3.	<i>Compostos Fenólicos</i>	24
3.3.4.	<i>Hidrocarbonetos Totais</i>	24
3.3.5.	<i>Amônia</i>	24
3.3.6.	<i>Condutividade</i>	24
3.3.7.	<i>Sólidos Suspensos Totais</i>	24
3.3.8.	<i>pH</i>	24
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1.	ENSAIOS LABORATORIAIS	25
4.1.1.	<i>Desalters</i>	25
4.1.2.	<i>Stripper de Águas Ácidas</i>	28
4.1.3.	<i>Desalters e Stripper de Águas Ácidas</i>	31
4.2.	ENSAIO PILOTO	33
4.3.	DIMENSIONAMENTO.....	35
5.	AVALIAÇÃO ECONÓMICA	39
5.1.	CONSIDERAÇÕES	39
5.2.	ESTIMATIVA DO INVESTIMENTO.....	39
5.2.1.	<i>Equipamento Base</i>	39
5.2.2.	<i>Investimento Inicial</i>	40
5.3.	CONTAS DE EXPLORAÇÃO PREVISIONAIS	47
5.3.1.	<i>Estimativa do Custo de Produção</i>	47
5.3.2.	<i>Demonstração de Resultados</i>	53
5.3.3.	<i>Cash Flow previsional</i>	56
5.4.	ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÓMICO-FINANCEIRA.....	60
5.4.1.	<i>Análise rentabilidade</i>	60
6.	CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
I.	ANEXO: EFLUENTES DE REFINARIA	71
II.	ANEXO: DIMENSIONAMENTO	73
III.	ANEXO: AVALIAÇÃO ECONÓMICA	83

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA REFINARIA DE SINES.....	2
FIGURA 1.2 - HISTÓRICO DO CUSTO ANUAL REFERENTE AO TRATAMENTO DO EFLUENTE FINAL, PAGO PELA REFINARIA DE SINES.....	2
FIGURA 1.3 - NÚMERO DE OCORRÊNCIAS DE CLASSE V (A), DP (B), EM PORCENTAGEM, CONSOANTE OS DIVERSOS PARÂMETROS.....	3
FIGURA 2.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTE DE REFINARIA [8]	5
FIGURA 2.2 - SISTEMA DE <i>DESALTING</i> ELETROSTÁTICO DE DUAS FASES	9
FIGURA 2.3 - DIAGRAMA PROCESSUAL DA UNIDADE DE <i>STRIPPING</i> DE ÁGUAS ÁCIDAS	10
FIGURA 2.4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO FENOL	13
FIGURA 2.5 - PRINCIPAIS COMPOSTOS FENÓLICOS NOS EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE REFINAÇÃO	14
FIGURA 2.6 - ESQUEMA PROCESSUAL DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	17
FIGURA 2.7 - DESENVOLVIMENTO E CONTROLO DA BIOMASSA NO PROCESSO DE LAMAS ATIVADAS	18
FIGURA 2.8 - FASES DE OPERAÇÃO DO SBR DURANTE UM CICLO	19
FIGURA 3.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRABALHO EXPERIMENTAL.....	21
FIGURA 3.2 - MONTAGEM DO ENSAIO PILOTO	22
FIGURA 4.1 - BIODEGRADAÇÃO DE HT NO EFLUENTE DOS <i>DESALTERS</i> , UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,7 g/L.....	26
FIGURA 4.2 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO EFLUENTE DOS <i>DESALTERS</i> , UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,7 g/L	26
FIGURA 4.3 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO EFLUENTE DOS <i>DESALTERS</i> , UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 g/L	27
FIGURA 4.4 - BIODEGRADAÇÃO DE HT NO EFLUENTE DOS <i>DESALTERS</i> , UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 g/L.....	28
FIGURA 4.5 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO EFLUENTE DO SSW, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,6 g/L	29

FIGURA 4.6 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO EFLUENTE DO SSW, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,6 G/L	29
FIGURA 4.7 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO EFLUENTE DO SSW, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,7 G/L	30
FIGURA 4.8 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO EFLUENTE DO SSW, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,7 G/L	30
FIGURA 4.9 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	32
FIGURA 4.10 - BIODEGRADAÇÃO DE HT NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	32
FIGURA 4.11 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	33
FIGURA 4.12 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	34
FIGURA 4.13 - BIODEGRADAÇÃO DE HT NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	34
FIGURA 4.14 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NOS EFLUENTES JUNTOS, UTILIZANDO O INÓCULO DA BIOTASK COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 0,8 G/L.....	35
FIGURA I.1 - COMPOSTOS FENÓLICOS CONSIDERADOS PRIORITÁRIOS PELA EPA	71
FIGURA II.1 - ESQUEMA PROCESSUAL 1º/2º CENÁRIO.....	73
FIGURA II.2 - ESQUEMA PROCESSUAL 3º CENÁRIO.....	73
FIGURA II.3 - COEFICIENTE DE RENDIMENTO CELULAR POR TEMPO DE RESIDÊNCIA CELULAR MÉDIO	76
FIGURA II.4 - EFICIÊNCIA PARA BOMBAS DE DESLOCAMENTO POSITIVO E DINÂMICAS.....	81

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 - CLASSIFICAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL	3
TABELA 2.1 - CARATERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE REFINARIA	7
TABELA 2.2 - EFLUENTES DE REFINARIA	8
TABELA 2.3 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA ÁCIDA <i>STRIPPED</i>	11
TABELA 2.4 - CONTAMINANTES DO EFLUENTE DE REFINARIA	11
TABELA 2.5 - DIMENSÃO DAS GOTÍCULAS NA MISTURA ÓLEO/ÁGUA	12
TABELA 3.1 - RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CBO	23
TABELA 4.1 - CARATERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE DOS <i>DESALTERS</i>	25
TABELA 4.2 - CARATERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE DO <i>STRIPPER</i> DE ÁGUAS ÁCIDAS.....	28
TABELA 4.3 - CARATERIZAÇÃO INICIAL DOS EFLUENTES JUNTOS.....	31
TABELA 4.4 - CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS EFLUENTES JUNTOS	33
TABELA 4.5 - PARÂMETROS DE DESIGN DOS EQUIPAMENTOS ASSUMIDOS E RETIRADOS DA LITERATURA....	36
TABELA 4.6 - DIMENSÃO OBTIDA DOS EQUIPAMENTOS.....	37
TABELA 5.1 - CUSTOS TOTAIS DOS EQUIPAMENTOS BASE ATUALIZADOS	40
TABELA 5.2 - INVESTIMENTO FIXO PELO MÉTODO DOS FATORES, 1º CENÁRIO.....	42
TABELA 5.3 - CAPITAL CIRCULANTE DOS DIFERENTES CENÁRIOS.....	43
TABELA 5.4 - FINANCIAMENTO DO INVESTIMENTO TOTAL	43
TABELA 5.5 - CONDIÇÕES DE EMPRÉSTIMO.....	44
TABELA 5.6 - MAPA DA DÍVIDA 1º CENÁRIO - PAGAMENTO DOS EMPRÉSTIMOS DE CAPITAL	45
TABELA 5.7 - MAPA DA DÍVIDA 2º CENÁRIO - PAGAMENTO DOS EMPRÉSTIMOS DE CAPITAL	45
TABELA 5.8 - MAPA DA DÍVIDA 3º CENÁRIO - PAGAMENTO DOS EMPRÉSTIMOS DE CAPITAL	46
TABELA 5.9 - PLANO DE INVESTIMENTO FINAL.....	47
TABELA 5.10 - CUSTOS DE UTILIDADES E SERVIÇOS	49
TABELA 5.11 - AMORTIZAÇÕES E DEPRECIAÇÕES AO LONGO DOS 10 ANOS DE EXPLORAÇÃO, 3º CENÁRIO..	51
TABELA 5.12 - AMORTIZAÇÕES E DEPRECIAÇÕES AO LONGO DOS 10 ANOS DE EXPLORAÇÃO, 2º CENÁRIO..	51
TABELA 5.13 - AMORTIZAÇÕES E DEPRECIAÇÕES AO LONGO DOS 10 ANOS DE EXPLORAÇÃO, 1º CENÁRIO..	51
TABELA 5.14 - CUSTOS DE PRODUÇÃO, 2º CENÁRIO	52
TABELA 5.15 - CUSTOS DE PRODUÇÃO, 1º CENÁRIO	52

TABELA 5.16 - CUSTOS DE PRODUÇÃO, 3º CENÁRIO.....	53
TABELA 5.17 - DEMONSTRAÇÃO DE RESULTADOS DA CONTA DE EXPLORAÇÃO, 2º CENÁRIO.....	54
TABELA 5.18 - DEMONSTRAÇÃO DE RESULTADOS DA CONTA DE EXPLORAÇÃO, 1º CENÁRIO.....	54
TABELA 5.19 - DEMONSTRAÇÃO DE RESULTADOS DA CONTA DE EXPLORAÇÃO, 3º CENÁRIO.....	55
TABELA 5.20 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO NÃO ATUALIZADO, 1º CENÁRIO.....	57
TABELA 5.21 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO ATUALIZADO, 1º CENÁRIO.....	57
TABELA 5.22 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO ATUALIZADO, 2º CENÁRIO.....	58
TABELA 5.23 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO NÃO ATUALIZADO, 2º CENÁRIO.....	58
TABELA 5.24 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO ATUALIZADO, 3º CENÁRIO.....	59
TABELA 5.25 - <i>CASH FLOW</i> NA ÓTICA DO PROJETO NÃO ATUALIZADO, 3º CENÁRIO.....	59
TABELA 5.26 - RESULTADOS OBTIDO PARA ANÁLISE DE RENTABILIDADE NA ÓTICA DO PROJETO.....	61
TABELA 5.27 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE À CLASSE DO EFLUENTE FINAL.....	62
TABELA II.1 - PARÂMETROS TÍPICOS DOS PROCESSOS DE LAMAS ATIVADAS.....	75
TABELA II.2 - POTÊNCIA TÍPICA DE AREJADORES MECÂNICOS.....	77
TABELA II.3 - VALORES TÍPICOS DO FLUXO LIMITANTE DE SÓLIDOS.....	77
TABELA III.1 - CUSTOS DE FORNECIMENTOS E SERVIÇOS EXTERNOS, 1º CENÁRIO.....	83
TABELA III.2 - CUSTOS COM PESSOAL, 1º CENÁRIO.....	83
TABELA III.4 - CUSTOS COM PESSOAL, 2º CENÁRIO.....	84
TABELA III.3 - CUSTOS DE FORNECIMENTOS E SERVIÇOS EXTERNOS, 2º CENÁRIO.....	84
TABELA III.5 - CUSTOS DE FORNECIMENTOS E SERVIÇOS EXTERNOS, 3º CENÁRIO.....	84
TABELA III.6 - CUSTOS COM PESSOAL, 3º CENÁRIO.....	84

Siglas

AdSA Águas de Santo André.

BAAC Bacia de Oxidação

CBO Carência Bioquímica de Oxigênio.

CQO Carência Química de Oxigênio.

DP Descarga Penalizante.

ETAR Estação de Tratamento de Águas Residuais.

FCC Fluid Catalytic Cracking.

HA Hidrocarbonetos Apolares.

HP Hidrocarbonetos Polares.

HT Hidrocarbonetos Totais.

IBC Intermediate Bulk Container.

rpm rotações por minuto.

SMEWW Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

SST Sólidos Suspensos Totais.

SWS Sour Water Stripping.

VLE Valor Limite de Emissão.

USEPA *US Environmental Protection Agency*

Enquadramento e Motivação

A Galp é uma empresa portuguesa que atua no setor energético, já com 40 anos de presença no mercado nacional e internacional. A Galp Energia possui duas refinarias, uma em Matosinhos e outra em Sines. O desenvolvimento deste trabalho centrou-se na última, Refinaria de Sines, a maior e mais complexa refinaria portuguesa, com capacidade de destilar cerca de 10.9 milhões de toneladas de petróleo bruto por ano (Galp Energia, 2016) e uma variedade de produtos finais (gases, gasolina, jato / querosene, diesel e outros combustíveis) [1].

A indústria da refinação utiliza grandes quantidades de água, especialmente no processo de destilação, hidrotratamento, dessalinização e nas torres de refrigeração [2]. Geralmente, a quantidade de efluentes indústrias produzidos na Refinação é quase 0,4-1,6 vezes o volume de crude processado [3]. Em 2017, foram produzidos na Refinaria de Sines cerca de 2,95 milhões m³ de efluente industrial.

A Refinaria de Sines encontra-se dividida em três unidades de produção: Fabricação I, Fabricação II e Fabricação III. Os efluentes gerados nos diferentes processos de refinação do crude são recolhidos em bacias de equalização. Na Bacia de Equalização (OP-V61), ocorre principalmente a homogeneização do caudal, temperatura e carga poluente dos efluentes provenientes das Fabricações I e II. Em caso de contingência os efluentes da refinaria são enviados para a Bacia de Tempestade, que permite a retenção dos efluentes produzidos por um período de três dias, aqui também é efetuado o ajuste do pH ao efluente, para valores entre 7 a 9, com dióxido de carbono. Na Bacia de Flotação, OP-V65, são adicionados agentes coagulantes e floculantes, que promovem a agregação de partículas e óleos emulsionados à superfície do efluente, facilitando a sua remoção. Os óleos são removidos por pás raspadoras e enviados para os tanques de *slops*, de modo a serem reaproveitados no processo. Nesta bacia, ocorre a injeção de ar comprimido e peróxido de hidrogénio (H₂O₂) promovendo a oxidação da maioria dos compostos orgânicos presentes no efluente. O efluente é enviado para a Bacia de Oxidação (BAAC), onde é adicionando CO₂ para controlo de pH e O₂ para a oxidação de compostos orgânicos, no entanto com baixa eficiência [4].

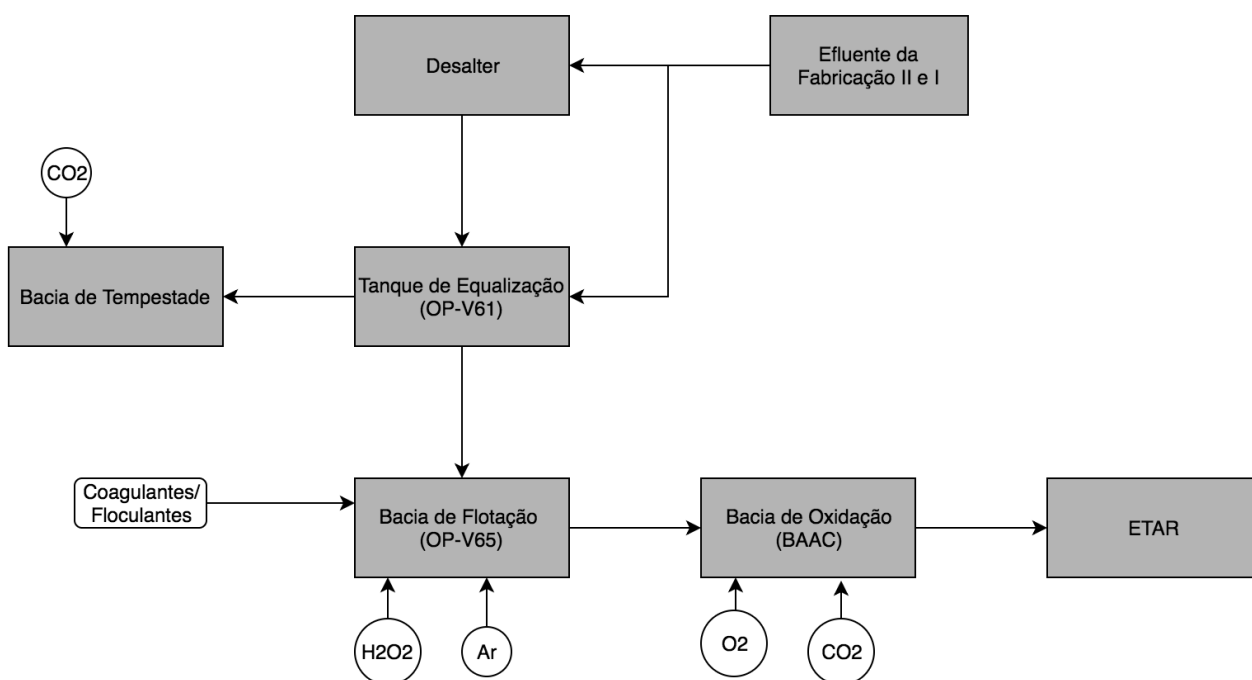


Figura 1.1 - Esquema simplificado do Tratamento de efluente da Refinaria de Sines

Após o pré-tratamento, os efluentes são descarregados numa ETAR externa (ETAR Ribeira dos Moinhos), para o tratamento final do efluente. A descarga do efluente da refinaria para esta ETAR externa está sujeita ao regulamento definido pelas Águas de Santo André RARISA (2007), que entre diferentes considerações, estabelece os encargos a aplicar com base no volume e qualidade de efluentes descarregados. Na Figura 1.2, pode-se observar, relativo aos últimos 9 anos, os custos associados à descarga do efluente industrial para a ETAR.

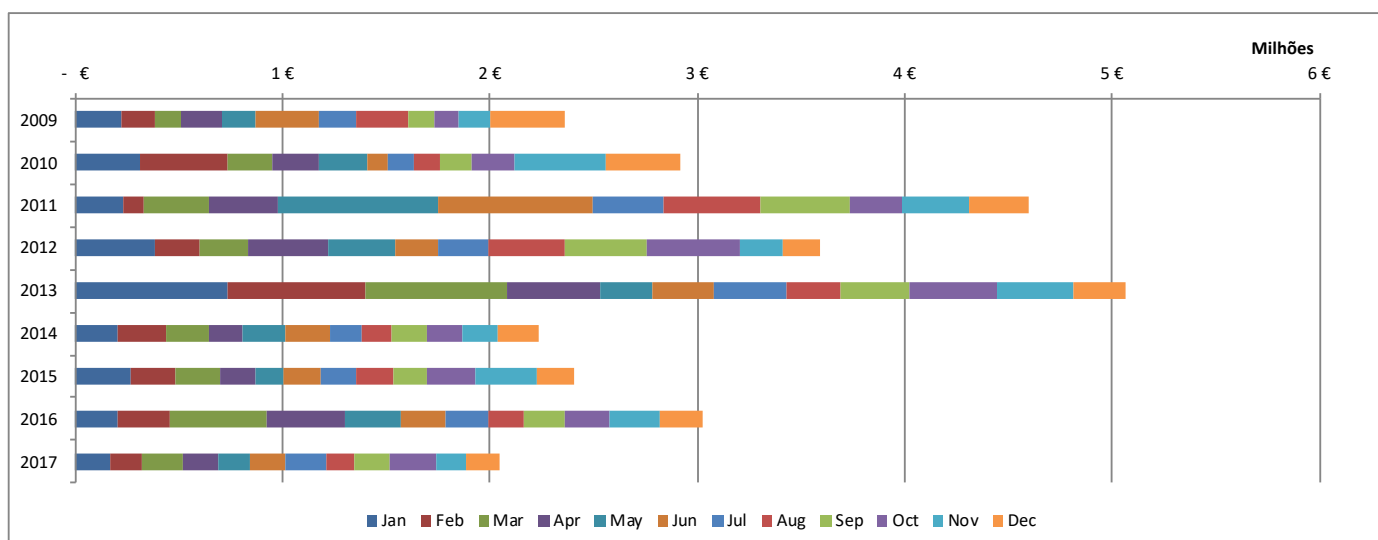


Figura 1.2 - Histórico do custo anual referente ao tratamento do efluente final, pago pela Refinaria de Sines

A tarifa aplicável ao efluente final pode variar de Classe I a V em função da qualidade do efluente. Assim, é efetuada a monitorização do efluente à saída para a ETAR, sendo a classe do efluente final definida pelo parâmetro que apresentar a maior concentração, de acordo com a Tabela 1.1. Caso seja excedido o valor limite de emissão (VLE) definido pela classe V de algum dos parâmetros, o efluente é classificado como descarga penalizante (DP), ao qual acresce um agravamento de 15% sobre a tarifa aplicada, nos seguintes 45 dias [5].

Tabela 1.1 - Classificação de efluente Industrial

Parâmetro	Unidade	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV	Classe V
pH	Escala Sörensen	[6,9]	n.d.	n.d.	n.d.	[4,5,10]
CQO	mg/l	<150	[150,300]	[300,600]	[600,1000]	[1000,2000]
SST	mg/l	<1000	[100,200]	[200,300]	[300,500]	[500,1000]
Hidrocarbonetos Totais	mg/l	<5	[5,20]	[20,35]	[35,50]	[50,100]
Sulfuretos	mg/l	<2	[2,4]	[4,7]	[7,10]	[10,20]
Amónia	mg/l	<125	n.d.	n.d.	n.d.	>125
Compostos Fenólicos	mg/l	<5	[5,10]	[10,15]	[15,20]	[20,40]

Existem três parâmetros que ditam frequentemente a classificação mais elevada do efluente final da refinaria: Hidrocarbonetos Totais (HT), compostos fenólicos e Carência Química de Oxigénio (CQO). Pode-se observar na Figura 1.3 (a), que anualmente estes parâmetros são responsáveis por mais de 80% das ocorrências em classe V. Na Figura 1.3 (b) verifica-se que o parâmetro HT representa um elevado impacto na classificação do efluente final em DP. Assim, a redução destes parâmetros é fundamental para a redução dos custos associados à descarga do efluente e de forma a melhorar o efluente final.

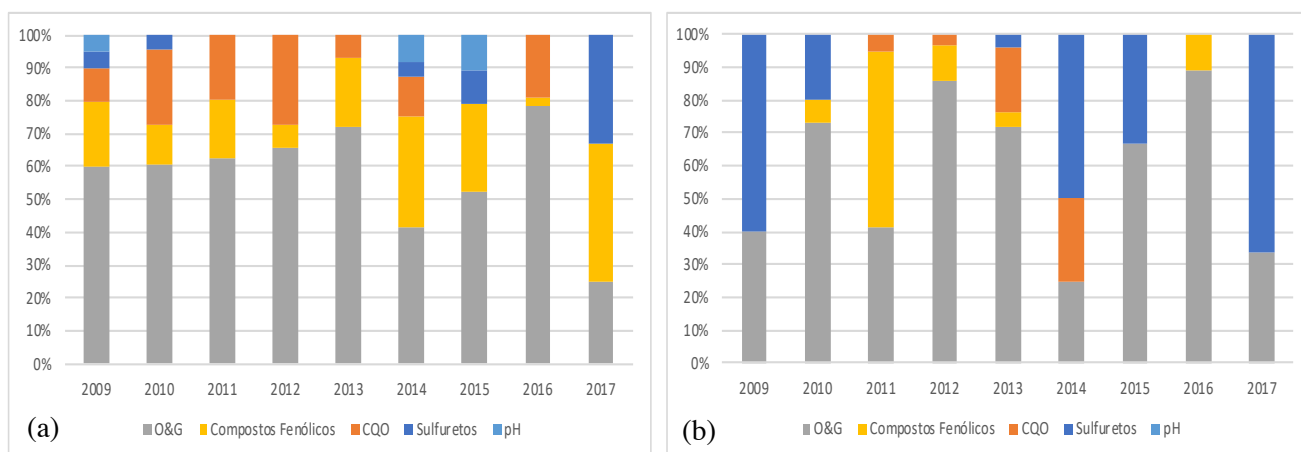


Figura 1.3 - Número de ocorrências de Classe V (a), DP (b), em percentagem, consoante os diversos parâmetros

Um estudo realizado na Refinaria de Sines determinou os principais efluentes responsáveis pela contaminação do efluente final no que diz respeito à presença de HP. Este estudo demonstrou que o efluente proveniente dos *Desalters* apresenta impacto na presença de HT no efluente final, com cerca de 6% do efluente final [4]. Outro estudo no âmbito de conhecer qual a principal fonte de compostos fenólicos, demonstrou que o efluente proveniente do FCC apresentava uma elevada concentração desses mesmos compostos. Podendo-se assim dizer que o efluente do FCC apresenta bastante impacto na concentração de compostos fenólicos no efluente final.

Assim, esta dissertação foca-se na redução dos compostos orgânicos, fundamentalmente Hidrocarbonetos Totais e compostos fenólicos do efluente industrial produzido na Fábrica I (*Desalters*) e II (águas ácidas), respetivamente, realizando um tratamento biológico aos efluentes. Tendo-se definido os seguintes objetivos:

- Avaliar o desempenho dos consórcios biológicos com diferentes concentrações iniciais no efluente dos *Desalters* e SSW individualmente e juntos
- Scale-up do processo de tratamento biológico para a escala piloto;
- Dimensionamento dos equipamentos necessários para os processos de flotação e tratamento biológico à escala industrial e respetiva avaliação económica.

Introdução

2.1. Tratamento de efluentes de Refinaria

Os efluentes de Refinaria, normalmente, requerem um tratamento combinado para remover óleos e outros contaminantes antes de descarregar. O típico sistema inclui *stripper* das águas ácidas, separadores gravíticos, flotação, tratamento biológico e clarificador [6].

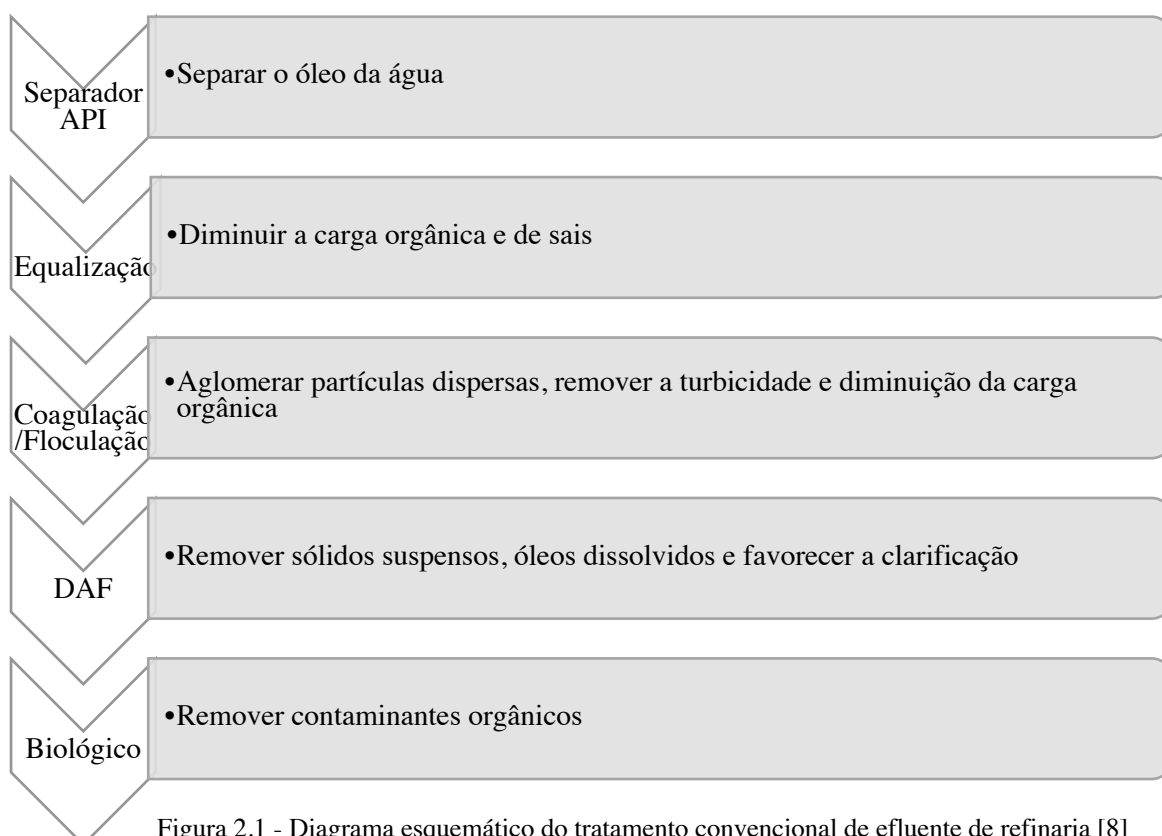


Figura 2.1 - Diagrama esquemático do tratamento convencional de efluente de refinaria [8]

Os tratamentos de efluentes de Refinaria são classificados em três tipos; físicos, químicos e biológicos [7].

O tratamento de efluentes de Refinaria, simplificando, pode-se dividir em duas fases. A primeira fase consiste num pré-tratamento, o qual inclui tratamentos mecânicos e físico-químicos, seguido de uma segunda fase que consiste no tratamento secundário do efluente pré-tratado [8]. A primeira fase de pré-tratamento é essencial, pois permite eficiência do tratamento secundário. Nesta etapa, os compostos heterogêneos do efluente, ou seja, sólidos suspensos (SS), líquidos imiscíveis, partículas sólidas e suspensas (coloides e dispersões), são reduzidas significativamente [9]. Sem o tratamento primário, a presença de sais e sulfuretos numa concentração superior a 20 mg/L podem inibir fortemente a operação biológica [7, 8]. O objetivo da fase de tratamento secundário é reduzir os níveis de contaminação no efluente para limites permitidos para descarga [8]. Embora, os sistemas biológicos sejam capazes de remover muito dos carbonos orgânicos dissolvidos, componentes recalcitrantes não são eliminados adequadamente [12].

2.2. Efluentes de Refinaria

As Refinarias consomem volumes consideráveis de água, especialmente em sistemas de refrigeração, na destilação, no hidrotreatamento e no *desalting* [3, 10]. Consequentemente, são geradas grandes quantidades de efluente industrial, que consistem em águas de refrigeração, água de processo, águas pluviais e águas sanitárias [5, 11]. A água de refrigeração não contacta diretamente com as correntes processuais e, portanto, contém menos contaminantes que o efluente processual. A água utilizada no processo é responsável por uma parcela significativa dos efluentes. Os efluentes de processo resultam do *desalting* do crude, operações de *stripping*, do arrefecimento de bombas e acessórios, da drenagem dos *reflux drum* e purgas das caldeiras. Como a água do processo entra em contacto direto com o petróleo, normalmente, é altamente contaminada. A água pluvial é periódica e irá conter constituintes dos derrames, fugas dos equipamentos e quaisquer materiais que possam ter sido recolhidos nos drenos [14].

O efluente de refinaria é constituído por matrizes de contaminantes orgânicos, como apresenta a Tabela 2.1 e a maioria consiste em HT, compostos fenólicos e compostos de azoto e enxofre, representados sob a forma de amoníaco e sulfureto de hidrogénio (H_2S), respetivamente.

A quantidade de efluente industrial gerado e as suas características dependem da configuração do processo de refinação, do tipo de petróleo a processar e procedimento de operação [15]. De forma geral, são gerados aproximadamente 3,5-5 m³ de efluente por tonelada de crude quando a água de refrigeração é reciclada [6]. Segundo o U.S. DOE as unidades de destilação e do FCC são responsáveis por cerca de 70% do efluente gerado numa refinaria. A Tabela 2.2 apresenta os maiores processos de refinação, os tipos de efluentes produzidos e estimativas dos caudais.

Tabela 2.1 - Caracterização do efluente de Refinaria [7]

Parâmetros	Referências												
	Vendrame <i>et al.</i> , (2015)	Aljuboury <i>et al.</i> , (2014b)	Saber <i>et al.</i> , (2014)	Gasim <i>et al.</i> , (2012)	Tony <i>et al.</i> , (2012)	Hasan <i>et al.</i> , (2012)	Farajnezhed <i>et al.</i> , (2012)	Abdelwahab <i>et al.</i> , (2009)	El-Nass <i>et al.</i> , (2009)	Atlas <i>et al.</i> , (2008)	Dincer <i>et al.</i> , (2008)	Zenga <i>et al.</i> , (2007)	Demicrci <i>et al.</i> , (1998)
pH	8,3	6,5-9,5	6,7	8,48	7,6	7,0	7,5	8,0	9,5	7,19-9,22	2,5	6,5-6,8	6,5-8,5
CQO (mg/L)	1250	550-1600	450	7896	364	1343	1120	80-120	4050	220	21000	500-1000	800
CBO (mg/L)			174	3378		846		40,25			8000		350
SST (mg/L)	150		150		105	74	110	22,8	80		2580	90-300	100
Amônia (mg/L)				13,5							69		
Compostos fenólicos (mg/L)								13				10-20	8
Sulfuretos (mg/L)									1222	20		15-30	17
HT (mg/L)			870		946	240					1140	400-1000	3000

Tabela 2.2 - Efluentes de Refinaria [16]

Processo	Descrição	Caudal (gal/bbl)	Porcentagem
Destilação	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, cloretos, mercaptanos, compostos fenólicos	26	44%
<i>Fluidized catalytic crackers</i>	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, cloretos, mercaptanos, compostos fenólicos	15	26%
<i>Catalytic Reforming</i>	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, mercaptanos	6	10%
Alquilação	Soda caustica	2.6	4%
<i>Desalting</i>	Sais, metais, H ₂ S, NH ₃ , compostos fenólicos	2.1	4%
<i>Visbreaking</i>	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, compostos fenólicos	2	3%
<i>Hydrocracking</i>	H ₂ S, NH ₃ , alguns sólidos	2	3%
<i>Coking</i>	H ₂ S, NH ₃ , alguns sólidos	1	2%
Isomerização	H ₂ S, NH ₃ , soda cáustica	1	2%
<i>Hydrotreating</i>	H ₂ S, NH ₃ , compostos fenólicos	1	2%
Processo Claus	H ₂ S, NH ₃	<1	
Outros processos	Todos os contaminantes acima mencionados	<1	

2.2.1. Desalter

O crude recebido nas refinarias contém muita água, sais, argilas, areias [17] e alguns metais, então é necessário proceder ao *desalting* do crude para minimizar as incrustações e corrosão causadas pela deposição de sais e ácidos formados pela decomposição dos sais de cloreto. Para além disso, alguns metais presentes em compostos inorgânicos dissolvidos no crude, podem causar a desativação dos catalisadores nos processos catalíticos [18].

Desalting é uma operação de lavagem executada no início das operações de refinação para uma limpeza do crude, pois as especificações de teor de água e sais são muito rígidas devido aos seus efeitos negativos a jusante do processo, referidos anteriormente [19]. *Desalting* envolve a

mistura do crude aquecido com água (aproximadamente 3% a 10% de volume de crude) de forma a que os sais sejam dissolvidos em água. A água deve então ser separada do crude num separador [14].

Os dois métodos mais típicos no *desalting* do crude, separação química e separação eletrostática (Figura 2.2), utilizam água quente como agente extrativo. No *desalting* químico, a água e o surfactante químico (desemulsionantes) são adicionados ao crude aquecido de forma a que os sais e outras impurezas dissolvam-se ou “fixem-se” à água, e então sejam mantidos no separador para depositarem. O *desalting* elétrico é a aplicação de cargas eletrostáticas de alta voltagem a fim de acumular partículas suspensas no fundo do separador [14].

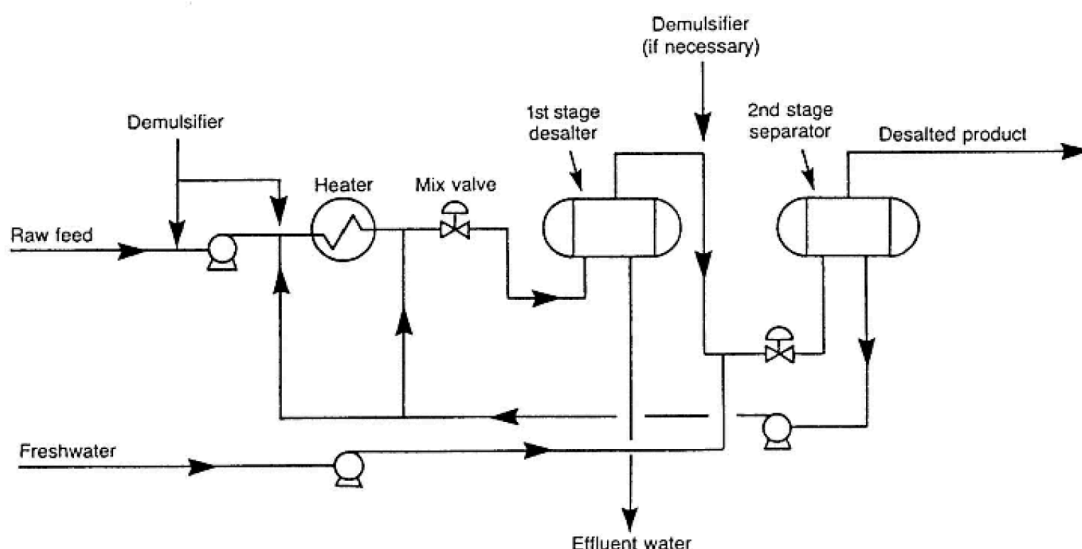


Figura 2.2 - Sistema de *desalting* eletrostático de duas fases [18]

Dependendo do tipo de crude e químicos adicionados, o efluente poderá conter concentrações variáveis de cloretos, sulfuretos, bicarbonatos, amónia, hidrocarbonetos, compostos fenólicos e sólidos suspensos. Os principais contaminantes do *Desalter* são sulfureto de hidrogénio, amónia, compostos fenólicos, alto teor de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, com alta carga bioquímica de oxigénio (CBO). Nalguns casos é possível reciclar o efluente do *Desalter* de volta ao processo de *desalting* em função do tipo de crude processado [14].

2.2.2. *Stripper* das Águas Ácidas

Existem várias fontes de produção de água ácida nas Refinarias, tais como, destilação, sistemas de lavagem, águas de *knockouts* e sistema de absorção com aminas. A maior fonte de águas ácidas é no stripping do crude nas unidades processuais da destilação atmosférica e a vácuo. As unidades *Fluidized Catalytic Cracker* (FCC), *hydrodesulphurization* (HDS) e *Hydrocracker* também geram uma quantidade substancial de águas ácidas [20].

A água ácida produzida nas refinarias é geralmente classificada por ser fenólica e não fenólica [21]. A água não fenólica contém quase exclusivamente NH_3 , H_2S e possivelmente vestígios de CO_2 , sendo gerada por processos de *hydrotreating* (*hydrodesulphurization* ou HDS). Água

fenólica possui compostos que podem danificar as unidades *upstream*, se for usada como água de lavagem. Contaminantes típicos inclui óleos, sólidos suspensos, compostos fenólicos, cianetos, sulfureto de hidrogénio, amónia, catalisador exausto e hidrocarbonetos [11, 19].

O principal objetivo do *Stripper* das Águas Ácidas (SWS), representado na Figura 2.3, é remover o H_2S e o NH_3 da água do processo para que a água tratada possa ser descartada em condições ambientalmente aceitáveis. A água ácida proveniente da unidade FCC é diferente da água ácida produzida nas outras unidades pois pode conter compostos fenólicos e cianetos. O *Stripping* da água ácida é um processo simples no qual tanto vapor externo, vapor gerado pelo *reboiler*, como vapor do *stripping* de hidrocarbonetos são utilizados para reverter o equilíbrio da reação química, aquecendo a água ácida. O vapor é o “solvente gasoso” utilizado para remover e arrastar a amónia e o H_2S para fora do sistema [22].

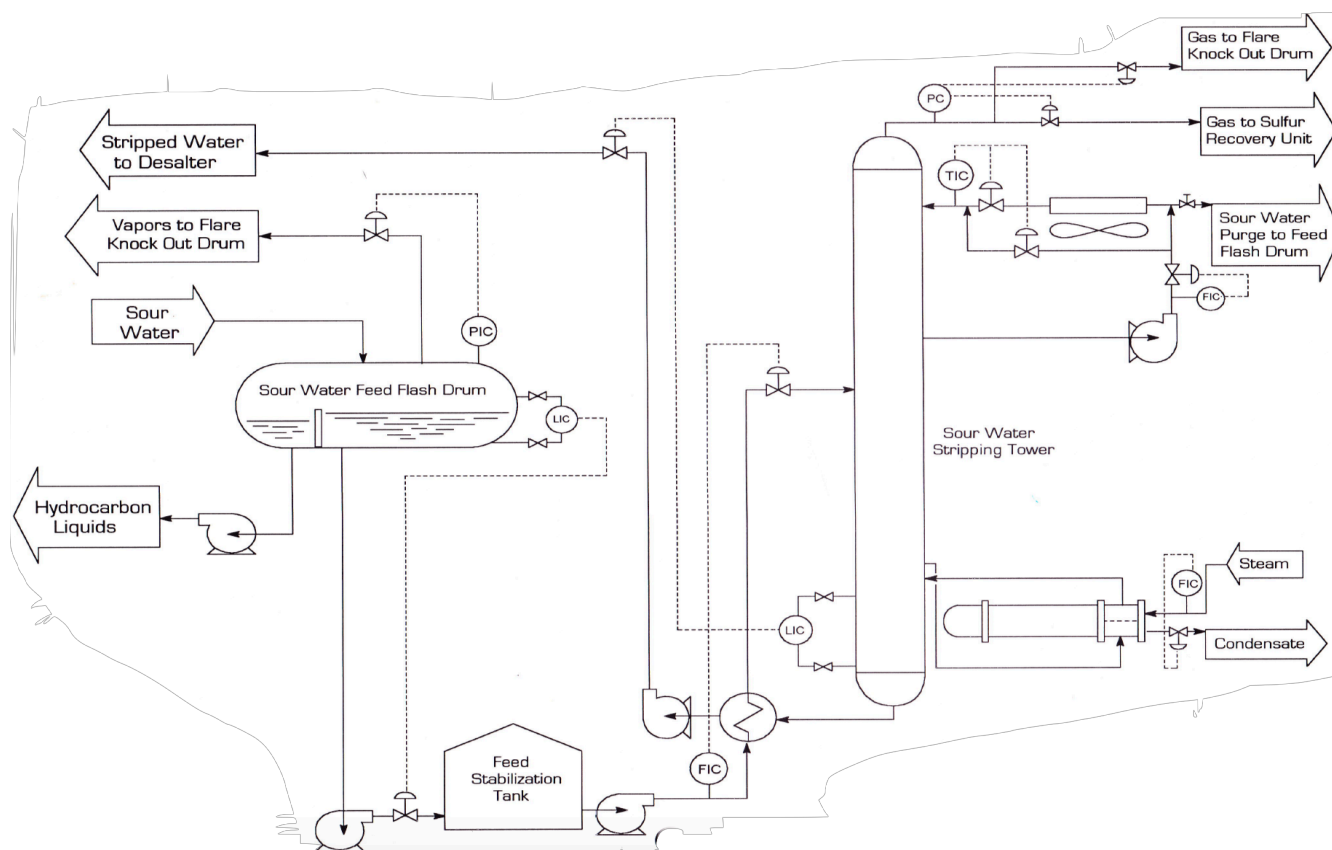


Figura 2.3 - Diagrama processual da unidade de *Stripping* de Águas Ácidas [23]

Segundo a agência norte-americana EPA, cerca de 19,6% do efluente final gerado numa refinaria provém da unidade de *Stripper* das águas ácidas [23]. A composição do efluente do *Stripper* da água ácida é dependente do tipo de operação do *Stripper*. A Tabela 2.3 mostra a composição expectável da água ácida.

Tabela 2.3 - Composição da água ácida *stripped* [24]

Contaminantes	Concentração expectável (mg/L)
Carência Química de Oxigénio (CQO)	600 a 1200
Hidrocarbonetos (HC)	< 10
Sólidos suspensos (SS)	< 10
Compostos fenólicos	>200
Sulfuretos	<10
Amónia	<100

2.3.Principais contaminantes

Os efluentes de refinaria são constituídos por muitos químicos diferentes, nos quais se incluem Hidrocarbonetos Totais (HT), compostos fenólicos (creosol, xilenol), sulfuretos, amónia, sólidos suspensos, cianetos, compostos azotados e metais pesados (crómio, ferro, níquel, cobre, molibdénio, selénio, vanádio e zinco) [23, 24]. A Tabela 2.4 lista os principais contaminantes presentes no efluente de refinaria. Os efluentes de refinaria tendem a ter menos hidrocarbonetos leves do que o petróleo, mas mais aromáticos policíclicos, que tendem a ser mais tóxicos e persistentes no meio ambiente [24, 25].

Tabela 2.4 - Contaminantes do efluente de refinaria [26]

Não Solúvel	Solúvel
<ul style="list-style-type: none"> • Hidrocarbonetos Alifáticos • Argilas • Areias • $CaCO_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrocarbonetos Aromáticos • Compostos Oxigenados <ul style="list-style-type: none"> → Compostos Fenólicos → Ácidos → Aldeídos • Compostos Azotados <ul style="list-style-type: none"> → NH_4 → Aminas → Ureia • Argilas • $NaCl$ • $S_2O_3^{2-}$ • F

2.3.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos existem no estado sólido, líquido ou gasoso, geralmente dependendo do número e arranjos de carbonos nas moléculas. A temperatura e pressão normais, os hidrocarbonetos até quatro carbonos são gasosos, com vinte ou mais são sólidos e os intermediários são líquidos (tal como o petróleo) [28]. Hidrocarbonetos Totais define-se como um grupo de matéria e não como um composto químico específico que pode ser extraído por certos solventes, como o hexano [29].

Estes compostos representam um contaminante bastante frequente nos efluentes gerados em diversas indústrias, como é o caso da metalúrgica, indústria de refinação, petroquímica, alimentar e de curtumes [30].

Os HT podem ser divididos em dois tipos: apolares e polares. O primeiro tipo compreende hidrocarbonetos insolúveis em água (hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada). Os polares abrangem os compostos orgânicos dissolvidos no efluente (compostos heterocíclicos, aromáticos, compostos fenólicos, bem como substâncias insaturadas e compostos com arranjos polares, como é o caso dos ácidos nafténicos) [29 – 31]. Os Hidrocarbonetos, maioritariamente apolares, são responsáveis muitas vezes pelo entupimento de tubagens e filtros devido à acumulação contínua destes compostos [34].

Os HT nos efluentes podem ser de origem mineral, animal ou vegetal. Os HT são, geralmente, classificados em 4 categorias (Tabela 2.5) de acordo com a sua estrutura física:[30]

1. Óleo livre: sobe rapidamente à superfície da água sob condições de repouso, devido à diferença de densidades.
2. Óleo disperso: é um conjunto de gotículas pequenas estabilizadas pela sua carga elétrica sem a presença de surfactantes.
3. Óleo emulsionado: tem uma distribuição similar aos óleos dispersos, mas a sua estabilidade é reforçada pelas interações com emulsificantes (maioritariamente surfactantes) presentes na interface óleo/água.
4. Óleo dissolvido: o óleo não está presente como gotículas visíveis, mas dissolvido quimicamente ou disperso em gotículas extremamente pequenas.

Tabela 2.5 - Dimensão das gotículas na mistura óleo/água [30]

Tipo de óleo	Diâmetro da gotícula, D_g (μm)
Óleo livre	≥ 150
Óleo disperso	20-150
Óleo emulsionado	≤ 20
Óleo dissolvido	≤ 5

As tecnologias adequadas para o tratamento de HT são selecionadas em função de natureza de HT (apolar ou polar). Os óleos apolares normalmente são tratados em separadores gravíticos, centrífugas, coagulação e/ou flotação. O tratamento biológico é, geralmente, eficaz na degradação de óleos dissolvidos e outro tipo de emulsões estabilizadas que não são quebradas por coagulantes. No entanto, o sistema biológico é apenas efetivo em efluentes com concentrações de HT baixas, uma vez que os óleos de origem mineral são absorvidos pelos microrganismos mais rapidamente do que podem ser metabolizados. Em sistemas de lamas ativadas, o óleo absorvido tende a prejudicar as características de sedimentação as lamas e a causar falhas no sistema [28].

Entre os diferentes contaminantes, os HT são os mais críticos, pois são menos biodegradáveis do que outros compostos orgânicos [35]. A descarga destas substâncias no meio aquático causa severos riscos e problemas para o ambiente e saúde pública, tais como introdução de sabor, cheiro e cor desagradáveis na água e formação de um filme oleoso à superfície da água que reduz a penetração da luz e a fotossíntese, prejudicando a fauna e flora marinhas [30, 35, 36].

O elevado impacto ambiental deste contaminante levou à criação de recomendações e legislação rigorosa, de forma a controlar a descarga destes compostos no meio aquático. Assim, as Convenções de Oslo e Paris para a proteção do ambiente marinho do Atlântico Nordeste (OSPAR) recomendam um valor máximo da concentração de descarga dos efluentes industriais de 5 ppm [38]. Por sua vez, a lei portuguesa impõe o limite máximo de emissão de HT nos efluentes industriais de 15 ppm [39].

2.3.2. Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são compostos orgânicos que apresentam na sua estrutura química a molécula de fenol, C_6H_5OH . Este composto orgânico é caracterizado pela presença de um grupo hidroxilo (OH) ligado a um anel aromático, como apresentado na Figura 2.4 [40].

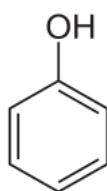


Figura 2.4 - Estrutura química do fenol [40]

Estudos anteriores referem o fenol, orto-, meta-, para-cresol e 2,4-dimetilfenol, apresentados na Figura 2.5, como os principais compostos fenólicos presentes em efluentes típicos da indústria de refinação [41].

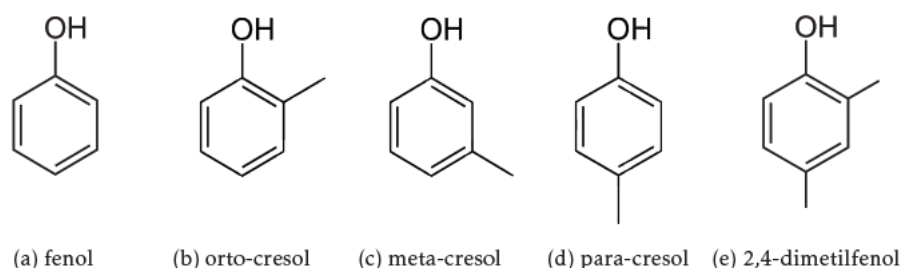


Figura 2.5 - Principais compostos fenólicos nos efluentes de indústria de refinação [41]

A formação destes compostos ocorre na unidade de *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), mais concretamente no *riser* (tubo vertical) do reator [42]. A complexidade dos processos desta unidade permite o *cracking* de hidrocarbonetos pesados noutros mais leves, através da injeção de uma corrente de vapor no *riser* do reator. Qualquer presença de oxigénio na zona do *cracking* catalítico na unidade de FCC pode reagir, formando uma variedade de compostos de oxigénio, incluindo fenóis. Esta condição promove naturalmente a formação de compostos fenólicos quando do contacto entre o oxigénio presente na corrente de vapor com estruturas aromáticas de hidrocarbonetos constituintes da alimentação. A formação de compostos fenólicos pode ocorrer também através da oxidação de alguns hidrocarbonetos cíclicos, pelo oxigénio dissolvido na corrente de alimentação [43].

Numerosos métodos físico-químicos dispendiosos têm sido aplicados para remover compostos fenólicos de efluentes industriais. Experiências anteriores demonstram que esses métodos apresentam forte possibilidade de produzir subprodutos nefastos para o ambiente. O tratamento biológico é um método mais economicamente viável comparativamente com os métodos físico-químicos. Assim, os métodos biológicos tornaram-se convenientes para a remoção dos compostos fenólicos [44].

Os compostos fenólicos são usualmente considerados entre os poluentes orgânicos mais perigosos nos efluentes de refinaria, são altamente tóxicos e persistentes no meio ambiente mesmo em baixas concentrações. Além disso, a presença de compostos fenólicos em água pode levar à formação de outros compostos tóxicos substituídos durante processos de desinfecção e oxidação [45]. Consequentemente, os compostos fenólicos representam um dos contaminantes que mais contribuem para a diminuição da qualidade dos efluentes, pois estes compostos oxidam facilmente, consumindo rapidamente o oxigénio dissolvido e aumentando a CQO [46]. Comumente encontra-se compostos fenólicos em efluentes industriais provenientes das indústrias de refinação, petroquímica, celulose e de papel, corticeira, têxtil, farmacêutica, resinas, plásticos, e de gaseificação de carvão [44 – 46].

Os compostos fenólicos têm sido registados como um poluente prioritário (I Anexo), desta forma têm sido alvo de restrições severas no que se refere à descarga para o meio ambiente. A *US Environmental Protection Agency* (USEPA) e a União Europeia estabeleceram os limites de

descarga de compostos fenólicos nos efluentes industriais em 0,1 e 1 ppm para águas superficiais e sistemas de saneamento, respetivamente [49 – 53]. Os compostos fenólicos são também bastante prejudiciais para a saúde, sendo corrosivos para os olhos, a pele e o sistema respiratório. O contato prolongado na pele pode causar dermatite, ou mesmo queimaduras de segundo e terceiro graus devido às propriedades corrosivas e desengordurantes dos compostos fenólicos [55].

2.4. Tratamento Físico

Operações utilizadas para o tratamento de efluentes no qual as alterações provocadas ocorrem através da aplicação de fenómenos físicos são conhecidas como operações unitárias físicas. As operações físicas derivam de alterações que são possíveis observar no quotidiano. Por esta razão, o tratamento físico foi o primeiro a ser implementado [56]. De seguida apresentam-se as operações unitárias mais importantes no tratamento físico: equalização, sedimentação, flotação, filtração, *stripping*, adsorção, entre outras [57].

2.4.1. Flotação

A flotação é uma unidade utilizada para separar partículas sólidas ou líquidas da fase líquida [56]. A flotação pode ser descrita como um processo de separação gravítica no qual bolhas de gás agregam-se a partículas sólidas fazendo com que a densidade aparente dos aglomerados gás/partículas seja menor do que a água, permitindo assim que o aglomerado flutue até à superfície [58].

No tratamento de efluentes, a unidade da flotação é utilizada principalmente para separar partículas suspensas e Hidrocarbonetos Totais do efluente e separação de lamas [59]. A principal vantagem da flotação comparativamente com a sedimentação é que partículas muito pequenas ou leves, que sedimentam muito lentamente, podem ser removidas mais eficazmente e em menos tempo [56].

Diferentes métodos de produção de bolhas dão origem a métodos de flotação diferentes, sendo estes, flotação eletrolítica, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido [60]. A flotação por ar dissolvido será abordada no próximo subcapítulo.

O princípio básico de flotação eletrolítica ou eletroflotação é a formação de bolhas de hidrogénio e oxigénio numa solução aquosa diluída, passando por uma corrente contínua entre dois eléctrodos. O processo tem a desvantagem de os eléctrodos precisarem de substituição periódica e o *fouling* dos eléctrodos é também um problema frequente [61].

No sistema de flotação por ar disperso, as bolhas de ar são formadas pela introdução direta da fase gasosa na fase líquida [56]. A flotação por ar disperso geralmente é desajustada para o tratamento de água, uma vez que o tamanho da bolha tende a ser grande e com alta turbulência ou são usados produtos químicos indesejáveis para produzir as bolhas de ar necessárias para a flotação [58].

- *Flotação por Ar Dissolvido (DAF)*

A flotação por ar dissolvido é uma operação unitária que envolve a libertação de pequenas bolhas de ar para a separação de partículas sólidas e semissólidas (flocos) de um líquido. As pequenas bolhas de ar são introduzidas perto da parte inferior do equipamento contendo o efluente a ser tratado [62]. Este processo é o mais comum nas refinarias.

Na flotação por ar dissolvido, as bolhas são produzidas por redução de pressão da corrente de água saturada com ar. Os três principais tipos de DAF são a flotação a vácuo, a micro-flotação e a flotação a pressão [61].

Na flotação a vácuo, o efluente a ser tratado é saturado com ar à pressão atmosférica. Aplicar vácuo ao tanque de flotação origina a libertação de ar com pequenas bolhas. A flotação a vácuo tem três principais desvantagens [61]:

- Processo em *batch*;
- Requer equipamentos sofisticados para manter o vácuo;
- A quantidade de ar disponível é limitada pelo vácuo atingível.

Na micro-flotação todo o volume de água é submetido a um aumento de pressão. Isto é conseguido passando a água para baixo e para cima num tanque de aproximadamente 10 metros de profundidade. Na seção de fluxo descendente a água é arejada e a quantidade de ar dissolvido na água aumenta devido ao aumento da pressão hidrostática. À medida que a água sobe na seção de fluxo ascendente, a pressão hidrostática diminui e parte do ar dissolvido é libertado na forma de bolhas de ar finas [61].

A flotação por pressão, atualmente, é o processo de flotação por ar dissolvido mais utilizado. Três processos básicos de flotação por ar dissolvido (pressão) podem ser utilizados: flotação por pressão com caudal total, flotação por pressão com caudal parcial e flotação por pressão com recirculação. Na flotação por pressão com caudal total, todo o efluente é pressurizado e arejado. Na flotação por pressão com caudal parcial, uma fração do efluente é submetida a pressurização, enquanto o restante flui diretamente para o tanque de flotação. Na flotação por pressão com recirculação, todo o caudal entra diretamente para o tanque de flotação. Parte do efluente clarificado é reciclado, pressurizado e saturado com ar, sendo reintroduzido no tanque de flotação através de uma válvula de descompressão e misturada com a água floculada [61].

Como outros processos de separação por gravidade, a água bruta é coagulada e floculada antes de entrar na bacia da DAF. A água é introduzida na zona de contato da bacia de flotação, parte inferior do equipamento, conforme mostrado na Figura 2.6a. Uma chicana separa a zona de contato da zona de separação (clarificação). Na zona de contato (Figura 2.6b) um aglomerado de bolhas de ar adere-se aos flocos no efluente, formando um agregado de floco-bolha com um peso específico inferior ao líquido circulante. Na zona de separação (Figura 2.6b), os flocos sobem à superfície, formando uma camada de sólidos conhecidos como lamas. As lamas são coletadas por uma calha coletora [62].

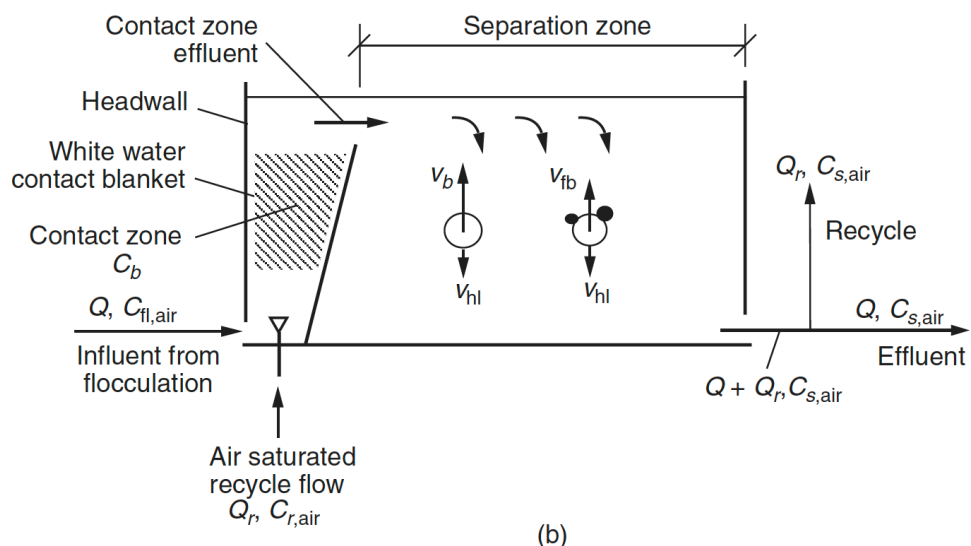
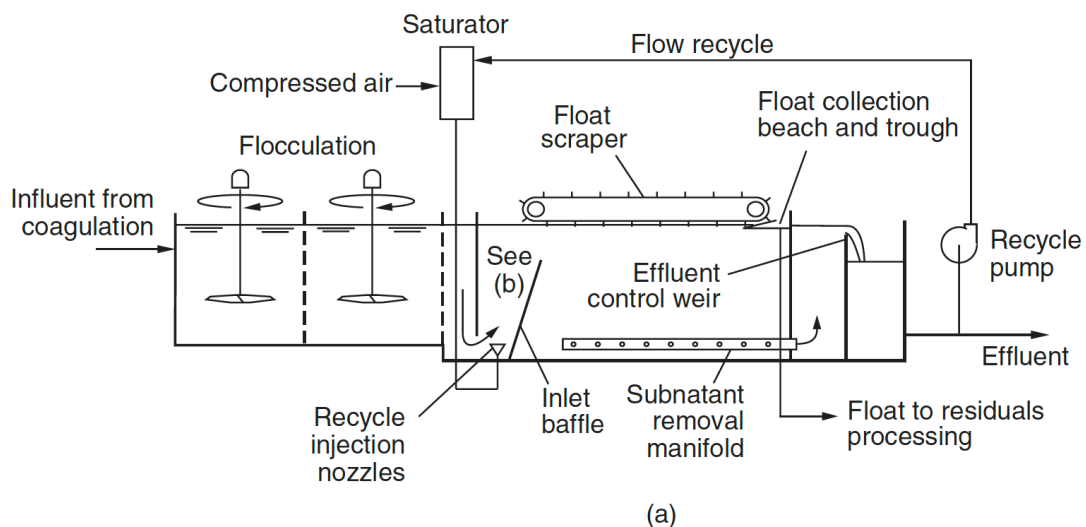


Figura 2.6 - Esquema processual da Flotação por Ar Dissolvido [62]

2.5. Tratamento Biológico

O tratamento biológico é o processo mais utilizado para remoção, bem como para estabilização parcial ou completa de substâncias biodegradáveis presentes em efluentes [63]. Para efluentes industriais, o tratamento biológico tem como objetivo remover ou reduzir a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos. Como alguns constituintes e compostos presentes nos efluentes industriais são tóxicos para os micro-organismos, poderá ser necessário um pré-tratamento [56].

A maioria dos processos de tratamento de efluentes industriais biológicos baseiam-se em fenómenos biológicos que ocorrem naturalmente, mas que decorrem a taxas elevadas. Estes processos recorrem normalmente a bactérias, no entanto outros organismos também podem desempenhar um papel importante [63].

Os processos biológicos para o tratamento de efluentes podem ser divididos em duas categorias: crescimento suspenso e crescimento de filme fixo. Nos processos de crescimento suspenso, os micro-organismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão líquida por métodos adequados de agitação. Nos processos de crescimento de filme fixo, os micro-organismos responsáveis pela conversão de matéria orgânica ou nutrientes são imobilizados em material de enchimento inerte [64].

2.5.1. Sistema de Lamas Ativadas

O sistema de lamas ativadas é o mais utilizado no tratamento biológico, tanto no efluente doméstico como no industrial [65]. O processo de lamas ativadas é capaz de converter a maioria dos compostos orgânicos em estruturas inorgânicas estáveis e lamas. Neste processo, muito do material orgânico solúvel e coloidal é metabolizado por um grupo diversificado de micro-organismos em dióxido de carbono e água. Enquanto isso, uma fração é convertida em lamas que podem ser separadas do efluente por sedimentação por gravidade [66].

O processo de lamas ativadas consiste em duas fases: arejamento e sedimentação das lamas (Figura 2.7). Na primeira fase, o efluente é adicionado ao tanque de arejamento contendo a população de micro-organismos e o ar é adicionado tanto por agitação à superfície como por difusores de ar comprimido. O arejamento tem duas funções, fornecer aos micro-organismos o oxigênio necessário para o seu crescimento e manter os flocos microbianos em contínuo estado de agitação, e que garante o máximo de superfície de contato entre o floco e o efluente [65].

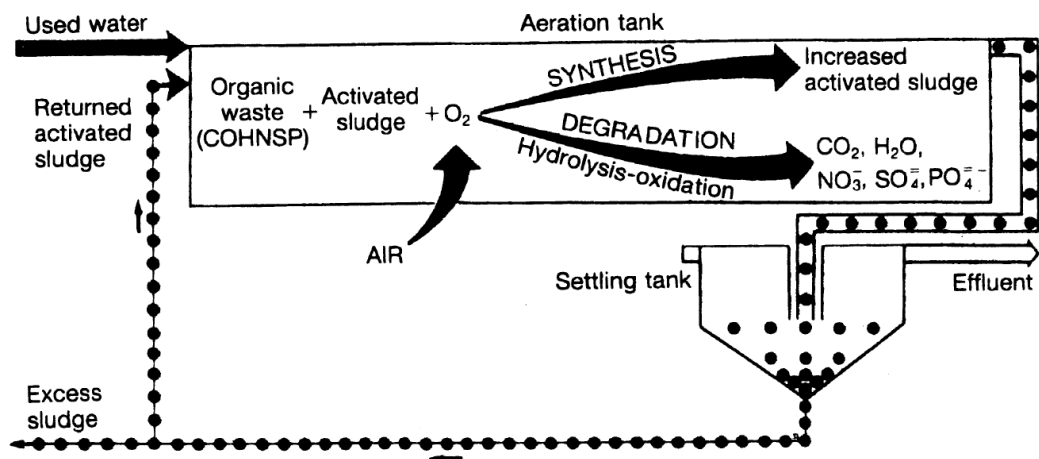


Figura 2.7 - Desenvolvimento e controlo da biomassa no processo de lamas ativadas [59]

- *Sequential Batch Reator (SBR)*

O SBR é uma modificação do processo de lamas ativadas que trata o efluente em *batch* em oposição ao processo contínuo. O SBR é um único tanque que tanto atua como reator biológico como sedimentador, de forma sequencial.

O processo SBR é constituído por várias fases (por exemplo, encher, reagir, sedimentar e decantar) cada uma com um determinado tempo de duração. As diferentes fases de operação do SBR estão representadas na Figura 2.8 [67].

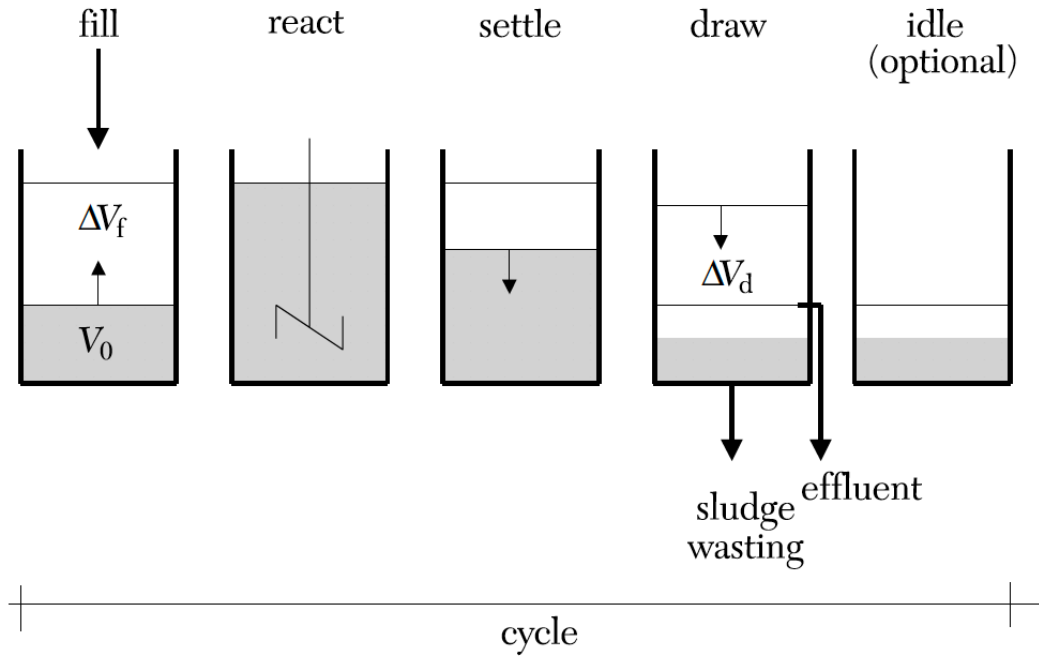


Figura 2.8 - Fases de operação do SBR durante um ciclo [67]

Metodologia e Procedimentos Experimentais

3.1. Metodologia

O trabalho realizado ao longo da presente dissertação foi dividido em três fases.

Na primeira fase realizaram-se ensaios, à escala laboratorial, de biodegradação de compostos orgânicos, Hidrocarbonetos Totais e compostos fenólicos, no efluente dos *Desalters* e águas ácidas. Posteriormente foi estudada a biodegradação dos dois efluentes em conjunto.

A segunda fase do trabalho destinou-se ao ensaio piloto dos dois efluentes em conjunto, de forma a comparar os parâmetros acima mencionados.

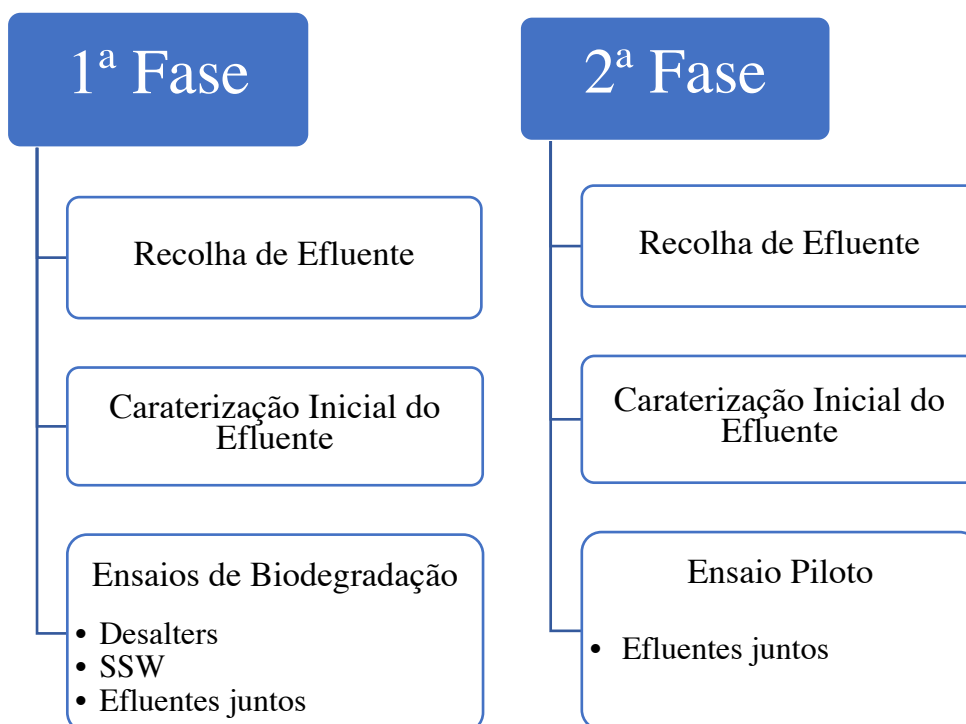


Figura 3.1 - Representação esquemática do trabalho experimental

A última fase consistiu no dimensionamento dos equipamentos e respetiva avaliação económica. Na realização do dimensionamento dos equipamentos foram propostos três cenários diferentes, bem como pressupostos baseados na literatura, de forma a obter as dimensões dos mesmos. Posteriormente realizou-se a avaliação económica dos três cenários propostos.

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Ensaios Laboratoriais

Inicialmente, realizaram-se ensaios com o efluente recolhido à saída dos balões CC-V26A/B (*Desalters*), com o objetivo de avaliar o desempenho do inóculo da empresa *Biotask* na redução de CQO e degradação de HT. Realizaram-se também ensaios com o efluente à saída da AB-V10 (*stripper* das águas ácidas) de forma a avaliar a redução de CQO e a biodegradação dos compostos fenólicos. Finalmente, procedeu-se aos ensaios de biodegradação em ambos os efluentes em conjunto, monitorizando-se de igual forma a redução de CQO e a degradação de HT e compostos fenólicos.

Os ensaios realizaram-se em copos de 1,5 L e 2 L com concentrações de 0,7 e 0,8 g/L de inóculo, em agitação contínua e constante (200 rpm). Adaptaram-se os inóculos em 100 mL do efluente durante 5 minutos com agitação constante (70 rpm), e foram adicionadas 4 gotas de ácido fosfórico, solução de 85%, de modo a fornecer uma fonte de fósforo. Os ensaios decorreram durante 48 horas e 12 horas para o efluente dos *Desalters*, 72 horas para o efluente SSW e 24 horas para os efluentes em conjunto.

3.2.2. Ensaio Piloto

Foi concebida uma instalação piloto para a avaliação da redução de CQO e degradação dos compostos fenólico e HT nos efluentes em conjunto (*Desalters* e *Stripper* das águas ácidas). A



Figura 3.2 - Montagem do ensaio piloto

montagem consistiu na utilização de um IBC (*Intermediate Bulk Container*) de 1 m³ ligado por mangueiras flexíveis de ¾ in acoplados a uma bomba periférica LEO, modelo XQm, a operar com um caudal de 40 L/min, de acordo com a Figura 3.2, de modo a garantir a agitação do efluente no interior do IBC.

A concentração de inóculo utilizada neste ensaio foi de 0,8 g/L, tendo a adaptação de inóculo sido efetuada diretamente em aproximadamente 5 litros de efluente, com adição de 5 mL de ácido fosfórico 85%. Após o período de adaptação (24h), adicionou-se a mistura ao IBC, já com o efluente em recirculação. O ensaio piloto decorreu durante 72h.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. Carência Química de Oxigénio

A Carência Química de Oxigénio foi determinada recorrendo ao método expedito LCK514 Hach Lanche, com recurso a kits comerciais Hach Lange.

Existe uma elevada diversidade de kits com diversas gamas de valores de CQO disponíveis no mercado. No presente, neste estudo foram utilizados os kits LCK 514, para as gamas de 0-1000 mg/L e 100-2000 mg/L.

3.3.2. Carência Bioquímica de Oxigénio

A Carência Bioquímica de Oxigénio, foi determinada de acordo com um procedimento otimizado do descrito em SMEWW 5210 B [32]. Realizado em colaboração com laboratório da FCT-Nova.

Inicialmente, estima-se o valor teórico de CBO, no efluente, o qual corresponde a aproximadamente 80% do valor de CQO. Assim, é possível determinar o volume de amostra a ser usado, através da correlação com o intervalo de medição, como apresentado na

Tabela 3.1.

3.1 - ção os pa- tros	Volume de Amostra (mL)	Intervalo de medição	Fator	Tabela Rela- entre râme- envol-
	432	0-40	1	
	365	40-80	2	
	250	80-200	5	
	164	200-400	10	
	97	400-800	20	
	43,5	800-2000	50	
vidos na determinação de CBO				

Numa garrafa OxiTop foi adicionado o volume necessário de amostra na proporção de 1:1000. Adicionaram-se as soluções tampão de fosfatos, sulfato de magnésio heptahidratado, cloreto de cálcio e cloreto de ferro III. Foram adicionados 2 mL de inóculo aeróbio e 0.21 g de hidróxido de sódio, sendo necessário garantir que este não entre em contacto direto com a amostra.

3.3.3. Compostos Fenólicos

A concentração de compostos fenólicos foi determinada com recurso ao método expedito, através de kits LCK 346 da Hach Lange. Antes da utilização dos kits, a amostra foi previamente destilada de forma a remover os interferentes.

3.3.4. Hidrocarbonetos Totais

Os HT foram determinados seguindo o procedimento SMEWW 5520 C/F. O volume de amostra foi de 500 mL e o solvente adicionado foi de 15 mL [32].

3.3.5. Amónia

A concentração de amónia foi determinada com recurso ao método expedito, através de kits LCK 303 da Hach Lange.

3.3.6. Condutividade

A medição da condutividade elétrica foi efetuada utilizando o sensor TetraCon 325, WTW. Foi adotado o procedimento utilizado no laboratório da Refinaria de Sines [68].

3.3.7. Sólidos Suspensos Totais

Os sólidos suspensos totais foram determinados de acordo com o procedimento SMEWW 2540 [32].

3.3.8. pH

O pH foi medido, utilizando o sensor VWR pH modelo 1100L.

Resultados e Discussão

4.1. Ensaaios Laboratoriais

4.1.1. *Desalters*

Foi estudada a biodegradação dos efluentes provenientes dos *Desalters*, com o objetivo de avaliar o impacto do inóculo comercial da Biotask na redução de CQO e degradação de HT presentes no efluente da refinaria.

Conhecer as características dos efluentes industriais ao quais se aplica um tratamento é de extrema importância, pelo que se analisaram diversos parâmetros para a caracterização inicial, tal como apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização inicial do efluente dos *Desalters*

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sørensen)	7,92
CQO (mg/l)	790
HT (mg/l)	33
Compostos Fenólicos (mg/l)	15
SST (mg/l)	12,15
Amónia (mg/l)	13,60
Condutividade (µS/cm)	621

As Figura 4.1 e Figura 4.2 descrevem os resultados obtidos para o efluente à saída dos *Desalters* após biodegradação do CQO e HT, com diferentes concentrações de inóculo.

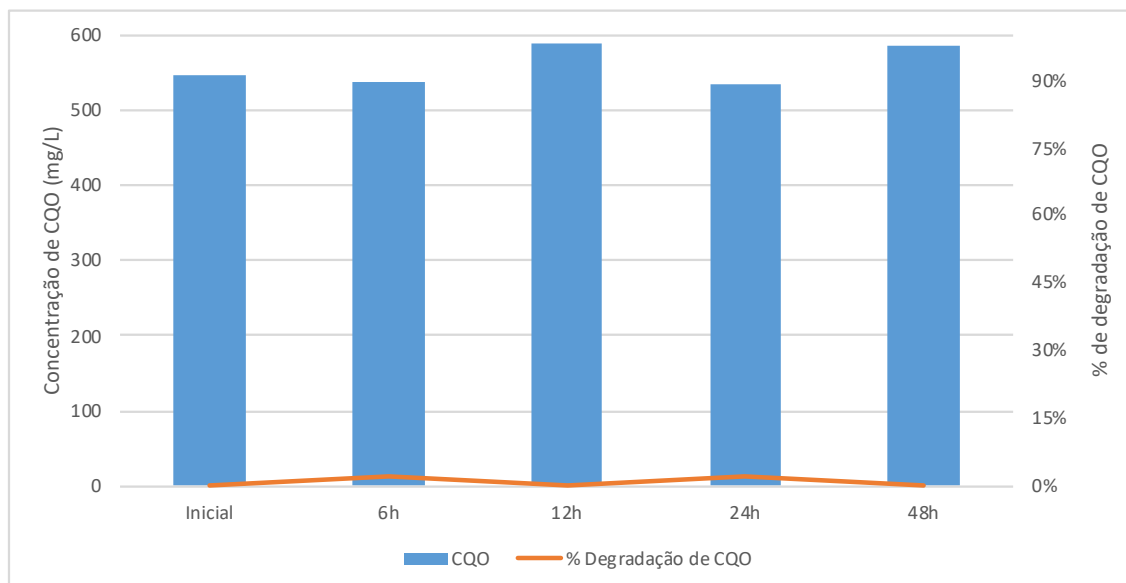


Figura 4.2 - Biodegradação de CQO no efluente dos *Desalters*, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,7 g/l

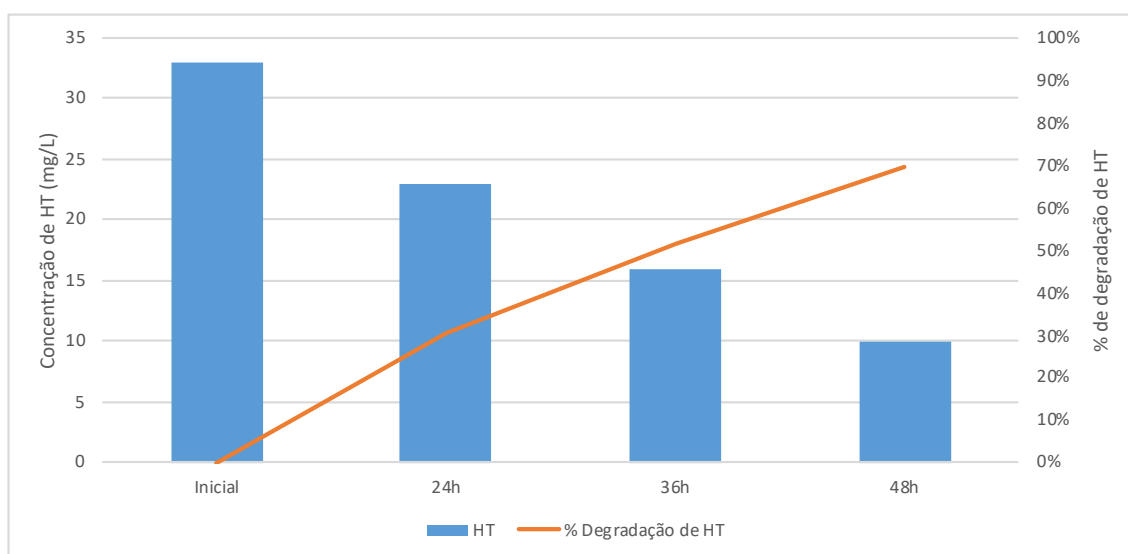


Figura 4.1 - Biodegradação de HT no efluente dos *Desalters*, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,7 g/l

Constata-se que não houve diminuição de CQO, tendo-se mantido constante durante as 48 horas de ensaio, uma vez que as condições operacionais, como por exemplo agitação e a recolha de amostra, não foram as ideais.

No decorrer do ensaio estuda-se a degradação dos HT, atingindo-se uma redução de cerca de 70% ao fim de 48 horas. Na literatura são reportados diversos estudos sobre a degradação de

HT com consórcios de microrganismos, reduções reportados até 95% [61–64]. Os níveis de degradação apresentados são mais baixos do que outros estudos. A utilização de diferentes métodos pode explicar essas diferenças em parte, pois o diclorometano como solvente é mais eficaz na extração do que o hexano [73].

Na Figura 4.3 observa-se que foram necessárias apenas 8 horas para degradar cerca de 57% do CQO presente no efluente. No entanto, após 12 horas verificou-se um aumento de CQO que pode ser explicado por transformações biológicas de alguns compostos interferindo no método de CQO, levando assim a um aumento aparente de CQO. Estudos anteriores demonstram redução de CQO de 88% após 24 horas [74].

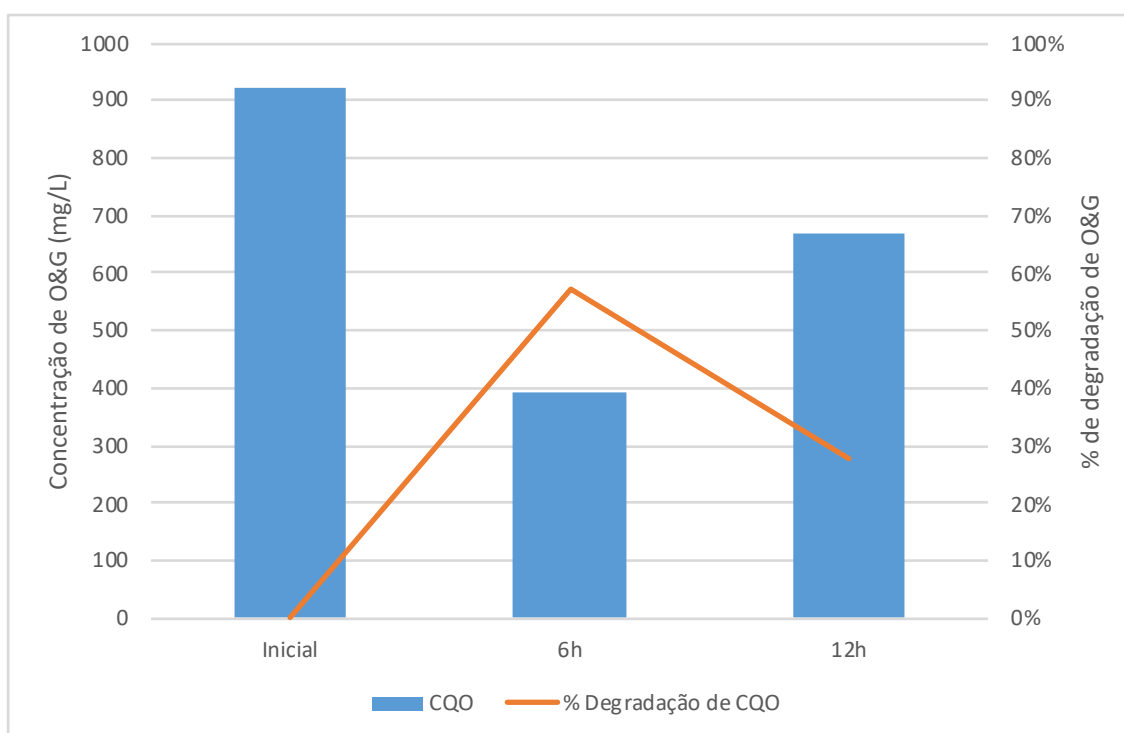


Figura 4.3 - Biodegradação de CQO no efluente dos *Desalters*, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

Este teste apresenta resultados mais promissores do que o anterior, uma vez que foram melhoradas as condições de agitação e recolhas de amostra. Um estudo realizado refere, entre outros, a agitação como um dos fatores que mais influencia a biodegradação de compostos orgânicos [75].

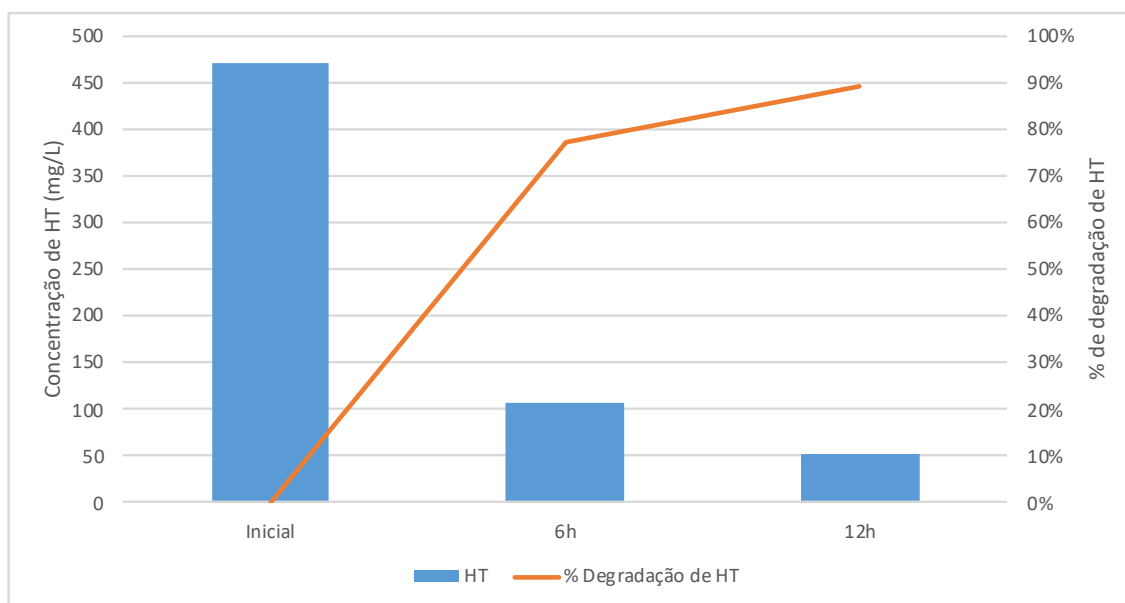


Figura 4.4 - Biodegradação de HT no efluente dos *Desalters*, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

Verifica-se que a redução mais acentuada de HT ocorreu nas primeiras 6 horas do ensaio (77%), obtendo-se uma degradação máxima de 89% após 12 horas. Assemelha-se aos valores obtidos em estudos anteriores [61–64].

4.1.2. *Stripper* de Águas Ácidas

Realizaram-se dois ensaios, com diferentes concentrações, no efluente do *Stripper* de águas ácidas de forma avaliar a redução do CQO e compostos fenólicos através de consórcios biológicos comerciais. Na Tabela 4.2 é apresentada a caracterização inicial do efluente.

Tabela 4.2 - Caracterização inicial do efluente do *Stripper* de Águas Ácidas

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sörensen)	8,61
CQO (mg/l)	2330
HT (mg/l)	692
Compostos Fenólicos (mg/l)	181,40
SST (mg/l)	12,70
Amónia (mg/l)	11,30
Condutividade (µS/cm)	113,30

Os gráficos abaixo descrevem os resultados obtidos para o efluente do Stripper de águas ácidas (SSW) após biodegradação do CQO e compostos fenólicos, com diferentes concentrações de inóculo.

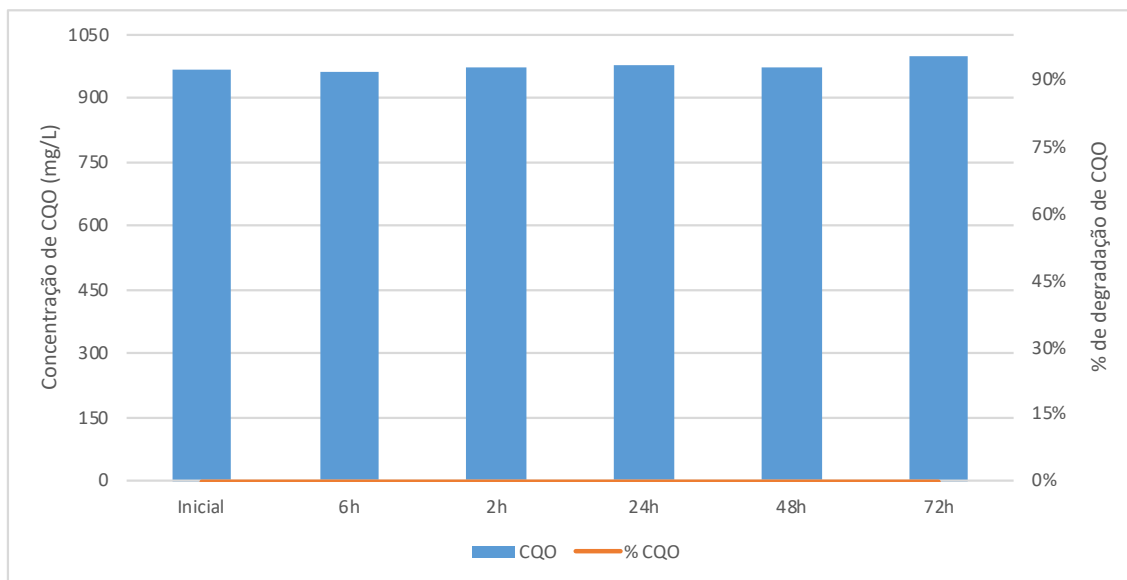


Figura 4.5 - Biodegradação de CQO no efluente do SSW, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,6 g/l

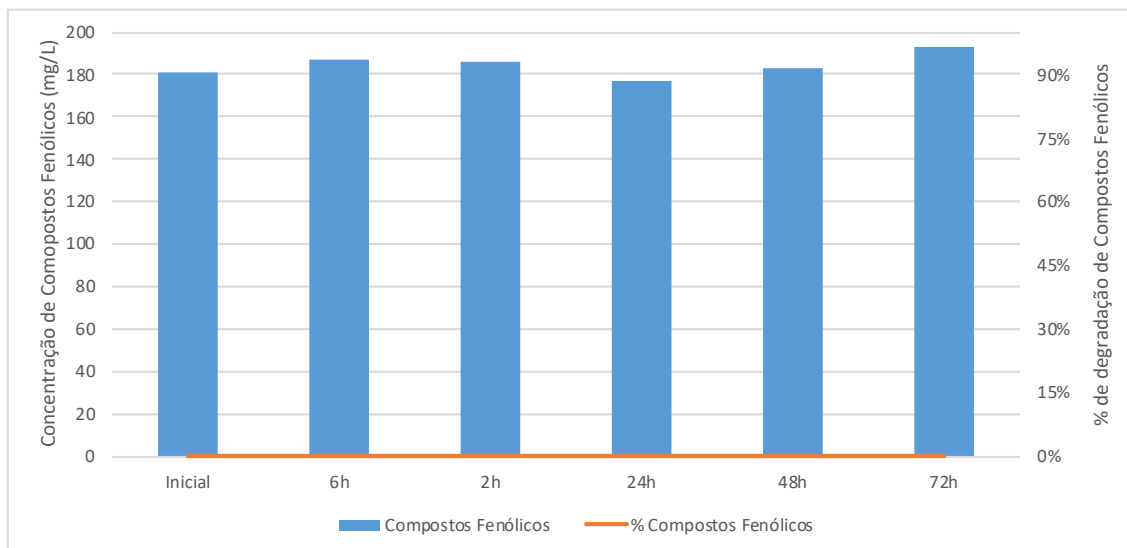


Figura 4.6 - Biodegradação de compostos fenólicos no efluente do SSW, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,6 g/l

No efluente SSW observou-se que não houve redução de CQO nem de compostos fenólicos, pois a concentração de inóculo inicial é demasiado baixa para que ocorra biodegradação dos compostos orgânicos.

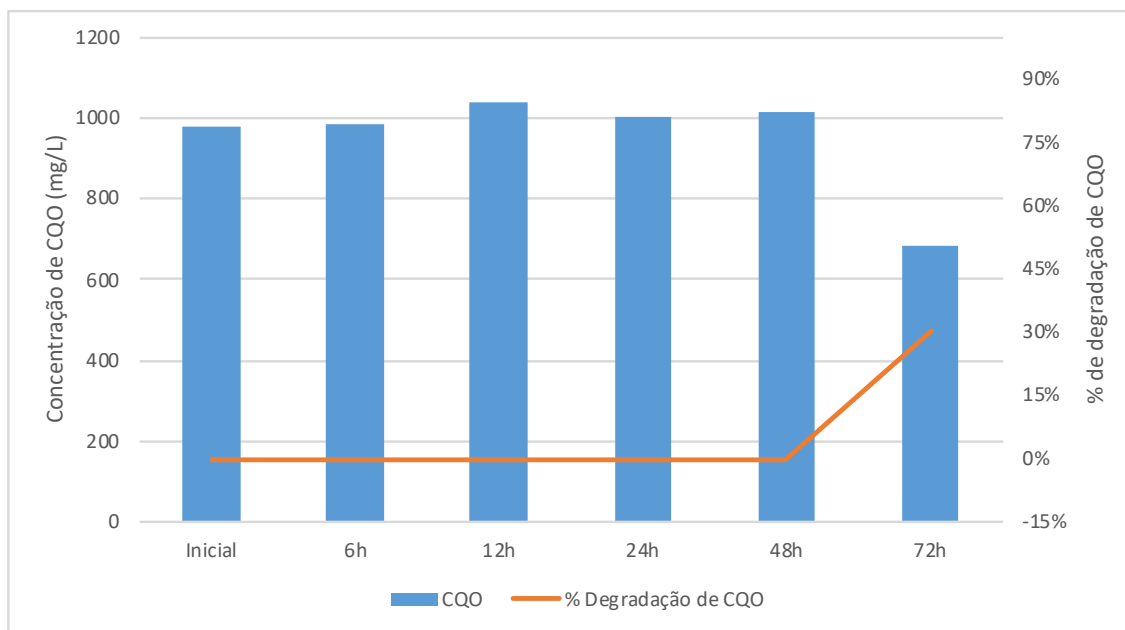


Figura 4.8 - Biodegradação de CQO no efluente do SSW, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,7 g/l

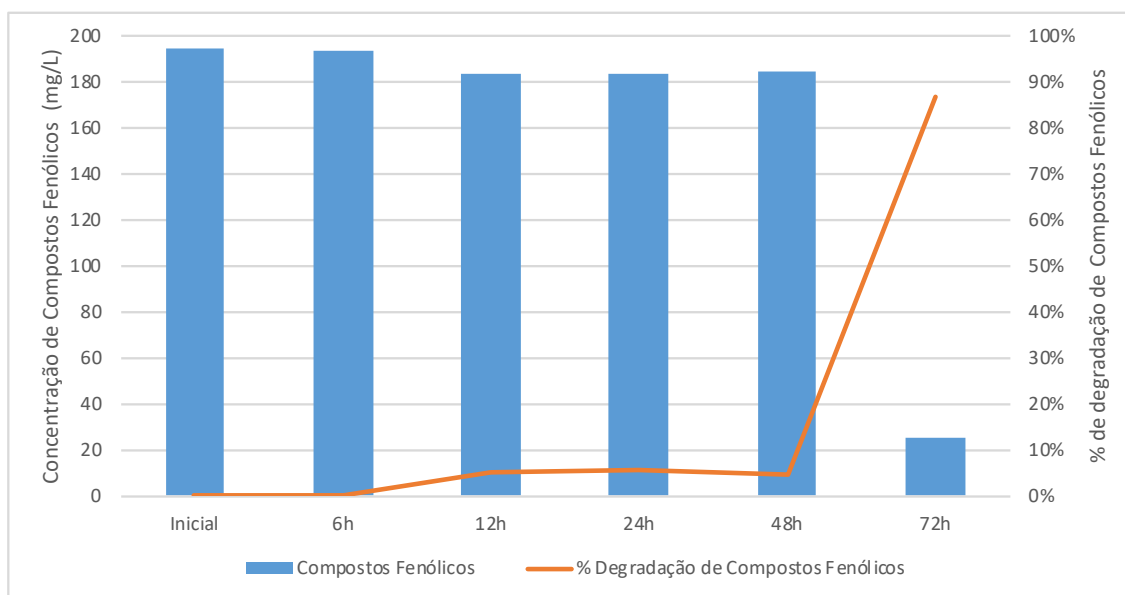


Figura 4.7 - Biodegradação de compostos fenólicos no efluente do SSW, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,7 g/l

Nas primeiras 48 horas de ensaio não se verificaram alterações na concentração tanto de CQO como compostos fenólicos. A não degradação de CQO pode mais uma vez ser explicado por más condições de agitação e também aliado ao facto de o pH do efluente elevado.

Por serem facilmente dadores de eletrões, os isómeros para- correspondem geralmente aos primeiros compostos a serem biodegradados [76]. No entanto o método colorimétrico utilizado na determinação de compostos fenólicos neste ensaio não quantifica os isómeros na posição para-

, uma vez que apenas ocorre a reação da 4-aminoantipirina (AAP) com os compostos fenólicos que apresentem substitutos na forma orto- e meta- [32]. Isto pode justificar o facto de não se verificar degradação de compostos fenólicos nas primeiras 48 horas do ensaio.

Observa-se, contudo, uma redução de 87% de compostos fenólicos passado 72 horas de ensaio, e consequentemente uma diminuição de 30% de CQO. Este resultado é demonstrado na literatura, que indica que a remoção dos compostos fenólicos ocorre após 80 horas. No entanto, utilizando a tecnologia de reator biológico de membranas apenas foram necessárias 13 horas [53]. Noutro estudo, verifica-se que a maior percentagem de degradação de compostos fenólicos ocorre entre as 40 e 80 horas de ensaio, com taxa de degradação de aproximadamente 99% [77].

4.1.3. *Desalters e Stripper de Águas Ácidas*

Realizou-se um ensaio com os dois efluentes juntos (*desalters* e SSW) tendo-se monitorizado a redução de CQO, HT e compostos fenólicos. Expõe-se agora a caracterização inicial do efluente:

Tabela 4.3 - Caracterização inicial dos efluentes juntos

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sörensen)	8,41
CQO (mg/l)	2588
HT (mg/l)	4635
Compostos Fenólicos (mg/l)	56,70
SST (mg/l)	1
Amónia (mg/l)	13,90
Condutividade (µS/cm)	240

O efluente apresenta valores bastante elevados de CQO e HT, pois durante a recolha a Fabricação apresentava-se com problemas operacionais. À saída da coluna de *stripping* a separação dos HT do efluente não foi efetuada corretamente, devido ao facto do balão de carga que alimenta a coluna se encontrar acima do caudal normal de operação, não promovendo a mistura entre as duas fases, o que resultou num teor excessivo em HT e consequentemente aumento de CQO.

Apresentam-se abaixo os resultados obtidos da biodegradação de CQO, HT e compostos fenólicos no efluente durante 24 horas.

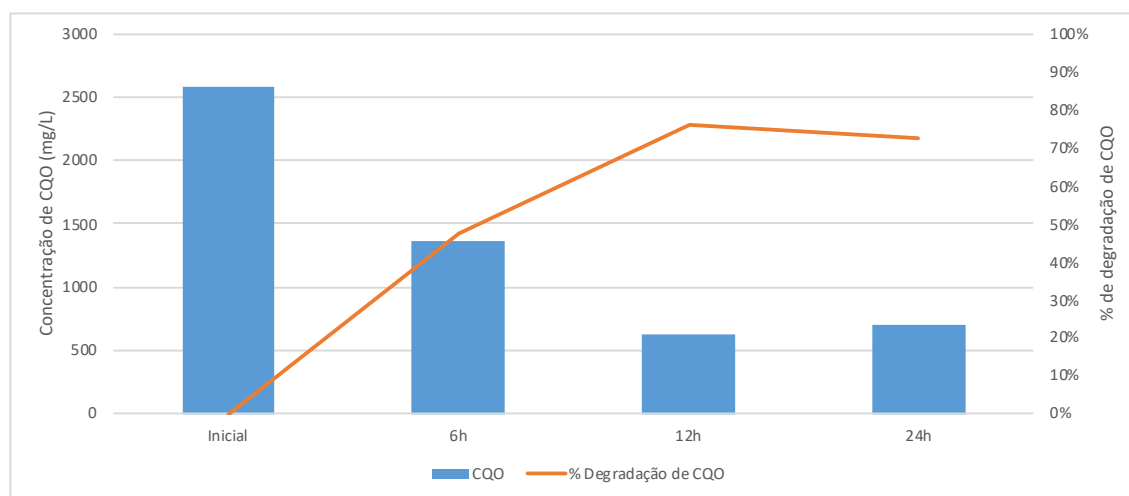


Figura 4.9 - Biodegradação de CQO nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

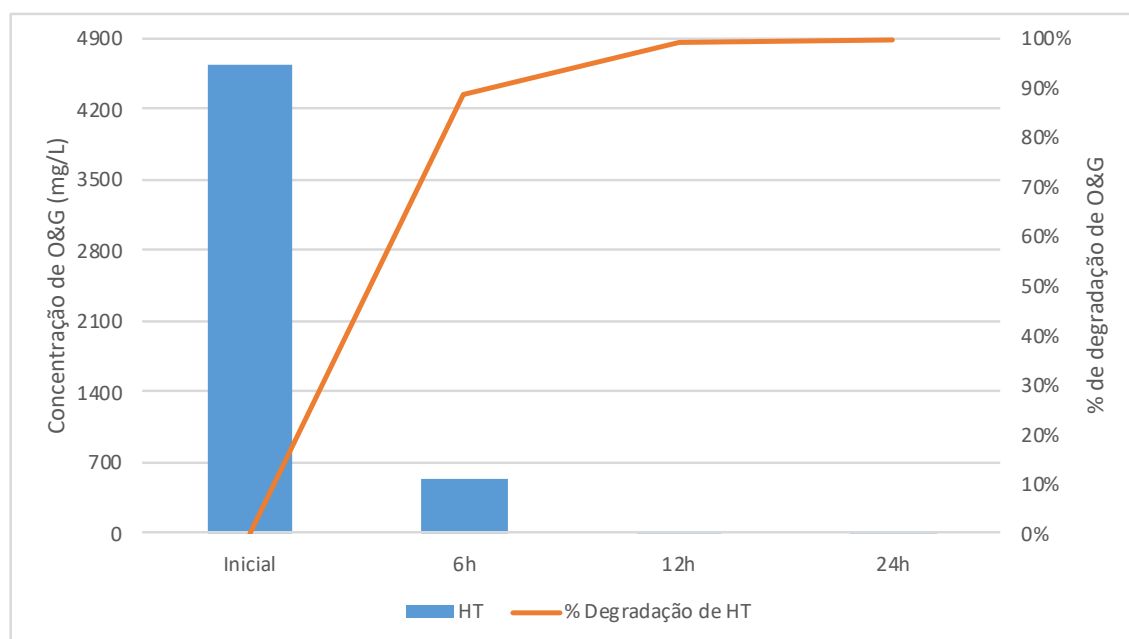


Figura 4.10 - Biodegradação de HT nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

Neste ensaio com os efluentes juntos obtiveram-se os resultados mais promissores. Observa-se que em 12 horas de incubação o CQO reduziu 76%. Relativamente à degradação dos HT verifica-se que a redução mais acentuada ocorreu após 6 horas de ensaio e atingiu-se a degradação máxima de HT de 99% em apenas 12 horas.

No entanto, a redução de compostos fenólicos não é verificada neste ensaio pois como se pode verificar anteriormente a degradação de compostos fenólicos necessita de 40 a 80 horas de inoculação.

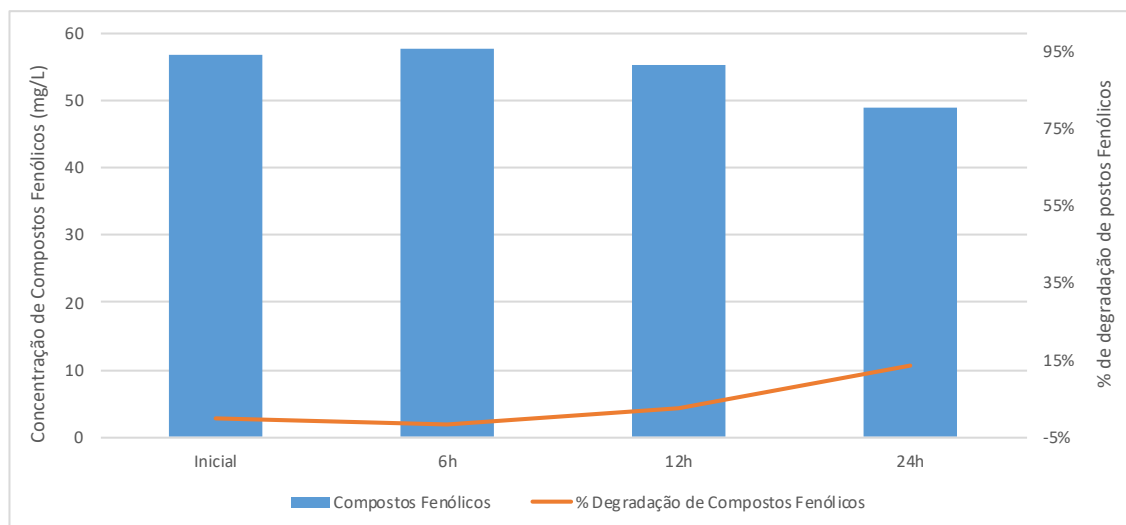


Figura 4.11 - Biodegradação de Compostos fenólicos nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

4.2. Ensaio Piloto

Após os resultados promissores obtidos nos ensaios à escala laboratorial para os efluentes juntos, seguiu-se a realização de ensaio à escala piloto. Neste ensaio foram monitorizados os parâmetros CQO, HT e compostos fenólicos. De acordo com os testes laboratoriais, a concentração com melhor redução dos compostos orgânicos foi de 0,8 g/l e o ensaio decorreu durante 72 horas.

De forma a caracterizar o efluente inicial, demonstram-se na Tabela 4.4 os parâmetros analisados.

Tabela 4.4 - Caracterização inicial dos efluentes juntos

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sörensen)	8,59
CQO (mg/l)	812
HT (mg/l)	166
Compostos Fenólicos (mg/l)	86,20
SST (mg/l)	1
Amónia (mg/l)	15,60
Condutividade (µS/cm)	233

Aquando da recolha, a Fabricação já se encontrava em condições normais de operação, logo os valores dos parâmetros CQO e HT apresentam-se normalizados. Deste modo, nos gráficos abaixo demonstram os resultados obtidos no ensaio piloto.

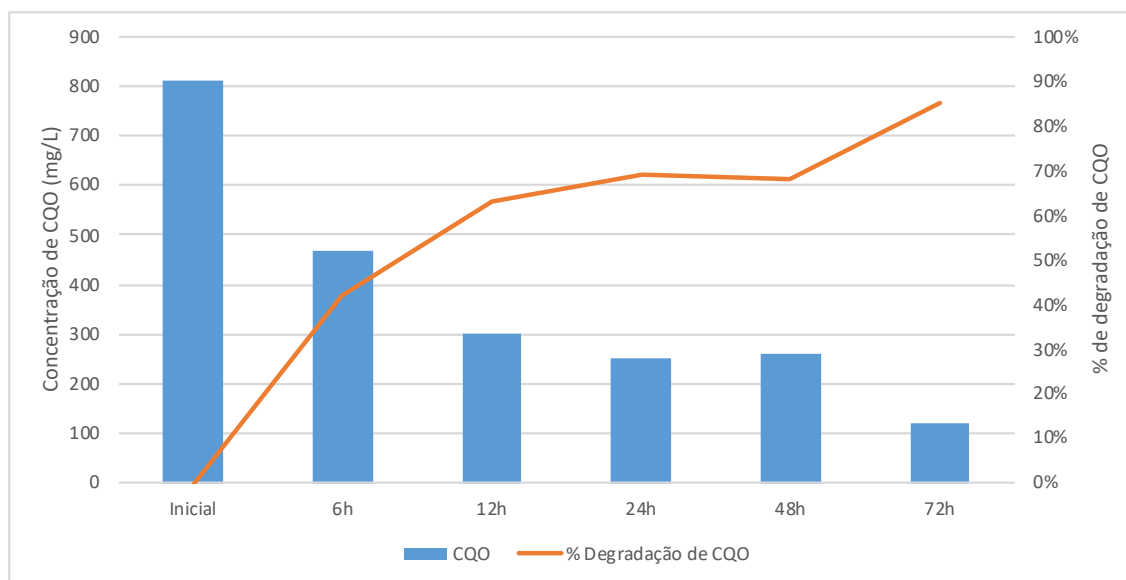


Figura 4.12 - Biodegradação de CQO nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

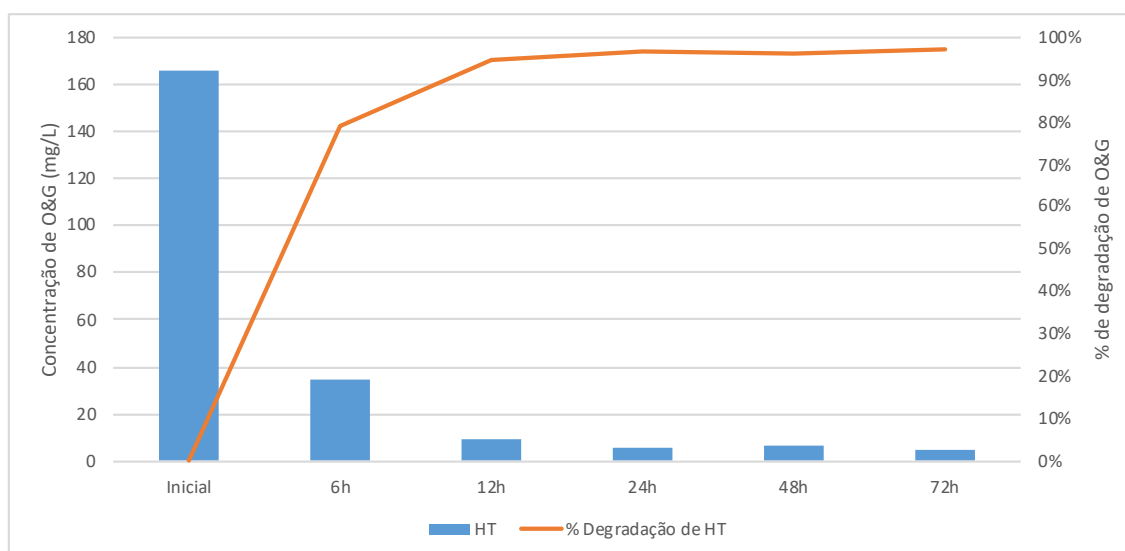


Figura 4.13 - Biodegradação de HT nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

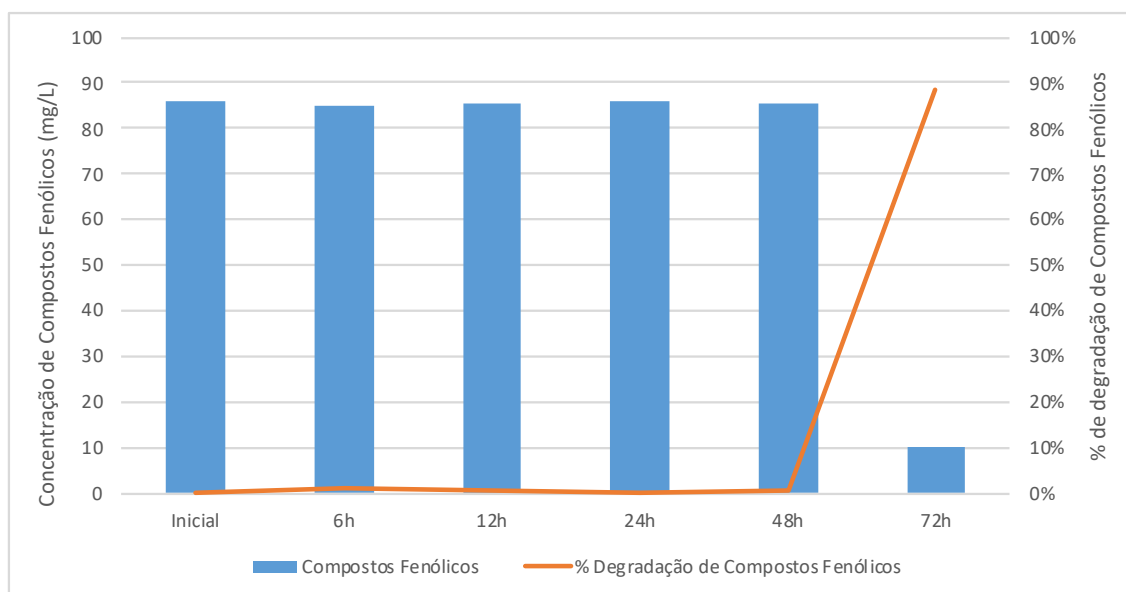


Figura 4.14 - Biodegradação de compostos fenólicos nos efluentes juntos, utilizando o Inóculo da Biotask com concentração inicial de 0,8 g/l

Os resultados estão concordantes com os obtidos à escala laboratorial, contudo apresentam degradações um pouco mais baixas, podendo tal ser explicado pelas oscilações de temperatura ocorridas durante o dia/noite. Em estudos anteriores verificou-se que a temperatura é um fator bastante importante na biodegradação [75].

Constata-se uma redução de CQO de 63% em apenas 12 horas, sendo que a concentração de CQO se manteve constante até 48 horas. Entre as 48 e as 72 horas de inoculação observa-se novamente uma redução de CQO até 85%. Tal deve-se à degradação de 88% dos compostos fenólicos. Relativamente à degradação de HT verifica-se que a redução mais acentuada ocorreu após 6 horas de ensaio e atingiu-se uma degradação de 97% em apenas 12 horas. A partir das 12 horas de ensaio a concentração de HT manteve-se relativamente constante, tendo-se atingindo a máxima degradação de HT possível para os consórcios biológicos.

4.3. Dimensionamento

Adotaram-se três cenários de dimensionamento para o tratamento dos efluentes. Em todos os cenários considerou-se uma flotação antes do tratamento biológico, no entanto não se dimensionou o equipamento da floculação, mas teve-se em conta na avaliação económica (Investimento inicial e custos de produção). No primeiro cenário o tratamento biológico é o processo de lamas ativadas convencional, enquanto o segundo cenário é um processo de lamas ativadas de arejamento extenso. No terceiro cenário considerou-se o tratamento biológico com um processo SBR. No III Anexo está representado esquematicamente os diferentes cenários de tratamento.

As considerações para o dimensionamento dos equipamentos encontram-se na Tabela 4.5

Seguindo os procedimentos apresentados no II Anexo, apresentam-se os principais resultados obtidos no dimensionamento dos equipamentos na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Parâmetros de design dos equipamentos assumidos e retirados da literatura

1º Cenário	Flotação	Q=3723 m³/d	2º Cenário	Flotação	Q=3723 m³/d	3º Cenário	Flotação	Q=3723 m³/d
		TCH = 96 m³/m².d [78]			TCH = 96 m³/m².d [78]			TCH = 96 m³/m².d [78]
	A/S=0,03 ml/mg [59]	A/S=0,03 ml/mg [59]		A/S=0,03 ml/mg [59]				
	f=0,5 [59]	f=0,5 [59]		f=0,5 [59]				
		P=275 kPa [79]			P=275 kPa [79]			P=275 kPa [79]
		S _i =18,7 ml/L [79]			S _i =18,7 ml/L [79]			S _i =18,7 ml/L [79]
Lamas ativas convencionais		Q=3723 m³/d	Lamas ativas de arejamento extenso		Q=3723 m³/d		Tanque de Equalização	SRT=10 h [67]
		X=3000 g/m³ [56]			X=5000 g/m³ [56]			
		X _r =8000 g/m³ [64]			X _r =10000 g/m³ [64]			
		F/M=0,35 kg CQO/kg.d [56]			F/M=0,1 kgCQO/kg.d [56]			
		SRT=10 d [56]			SRT=30 d [56]			
		Y=0,5 g células/g CQO [56]			Y=0,35 g células/g CQO [56]			
		TR=1,8 kg/kw.h [80]			TR=1,8 kg/kw.h [80]			
		P _{arejador} =75 kw [64]			P _{arejador} =75 kw [64]			
		SF=4199 kg/m³.h [64]			SF=2832 kg/m³.h [64]			
		</						

Tabela 4.6 - Dimensão obtida dos equipamentos

1º Cenário		2º Cenário		3º Cenário	
Flotação	R=1073 m³/d	R=1073 m³/d		R=1073 m³/d	
	A=50 m²	A=50 m²		A=50 m²	
	D=8 m	D=8 m		D=8 m	
	H=4 m	H=4 m	Flotação	H=4 m	
	V=200 m³	V=200 m³		V=200 m³	
	θ =1 h e 17 minutos	θ =1 h e 17 minutos		θ =1 h e 17 minutos	
Bomba 1	P=491 W	P=491 W	Bomba 1	P=491 W	
Tanque de Arejamento	V=2228 m³	V=4678 m³		V=1680 m³	
	θ =13 h	θ =27 h e 50 minutos			
	$kg, Ar/d=264$	P=208 kw	Tanque de Equalização		
	P=147 kw	$kg, Ar/d=374$			
	N=2 arejadores	N=3 arejadores			
	$Q_r=2420$ m³/d	$Q_r=4033$ m³/d			
Bomba 2	P=527 W	P=653 W	Bomba 2	P=527 W	
Bomba 3	P=653 W	P=653 W		$V_{reac\tilde{o}}=3899$ m³	
Clarificador	A=192 m²	A=593 m²		$V_{enchimento}=2017$ m³	
	D=16 m	D=27 m		$V_{Transi\tilde{c}\tilde{a}\tilde{o}}=202$ m³	
	H=4 m	H=4,5 m		$V_{Total}=6117$ m³	
	V=256 m³	V=890 m³		$T_{enchimento}=6$ h	
	θ =1 h e 39 minutos	θ =5 h e 44 minutos		$T_{ativo}=7$ h e 36 minutos	
		$Q_w=124$ m³/d	Tanque de Arejamento	$T_{sedimentac\tilde{a}\tilde{o}}=1$ h e 8 minutos	
	$Q_w=115$ m³/d	$Q_e=3909$ m³/d		$T_{draw}=1$ h	
	$Q_e=3918$ m³/d			$T_{idle}=2$ h e 12 minutos	
				$kg, Ar/d=314$	
				P=208 kw	
				N=2 arejadores	
				$Q_r=4033$ m³/d	

Avaliação Económica

5.1. Considerações

Para a análise económica considerou-se que o projeto tem um tempo de exploração de 10 anos, com o ano de arranque da unidade em 2019 e a terminar em 2028. Considerou-se 2018 o ano do investimento inicial, ou seja, construção, compra de equipamentos e possíveis testes.

Teve-se ainda em consideração que a unidade funcionaria 350 dias por ano, 24 horas por dia, estando reservados os restantes 15 dias para paragens relativas à manutenção e limpeza dos equipamentos.

A avaliação foi realizada a preços constantes pelo que se considerou uma taxa de juro real, 0,85%.

Na demonstração de resultados assumiu-se uma taxa de IRC de 21% [81].

No cálculo dos *cash flows* usou-se uma taxa de atualização específica para a indústria química de base, 10% [82].

5.2. Estimativa do Investimento

5.2.1. Equipamento Base

Para se estimar o investimento fixo da nova unidade com algum nível de detalhe é necessário conhecer os custos dos equipamentos base.

Recorreu-se aos sites *Matche*, *Peters&Timmerhaus* e também a alguns livros recomendados de forma a obter os custos dos equipamentos. É importante salientar que os custos dos equipamentos obtidos não são atuais, sendo por isso necessário atualizar-se os preços. Para isso utilizou-se índices de custo, que medem o efeito da inflação ao longo do tempo, mais precisamente o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) [83].

Na Tabela 5.1 apresentam-se os preços dos equipamentos para os três cenários.

Tabela 5.1 - Custos totais dos equipamentos base atualizados [83–87]

Equipamentos	Quantidade	Preços (m€)
1º Cenário		
Flotação	1	157
Tanque de arejamento	1	914
Arejadores	2	27
Clarificador	1	410
Bombas	3	30
Total	8	1 539
2º Cenário		
Flotação	1	157
Tanque de arejamento	1	1 324
Arejadores	3	36
Clarificador	1	888
Bombas	3	30
Total	9	2 435
3º Cenário		
Flotação	1	157
Tanque de equalização	1	384
SBR	2	1 104
Arejadores	2	31
Bombas	2	20
Total	8	1 696

5.2.2. Investimento Inicial

Para o cálculo do investimento inicial da nova unidade é preciso estimar três parcelas, nomeadamente o capital fixo, relativo à aquisição de todo os equipamentos; o capital circulante, ou seja, o capital necessário para que a unidade funcione em condições normais de operação; por fim, os juros intercalares, que são os juros que têm de ser pagos pelos empréstimos recebidos durante o período de investimento, relativos ao capital alheio [89].

Assim, o investimento inicial é dado pela seguinte expressão:

$$\text{Investimento inicial} = \text{Capital fixo} + \text{Capital circulante} + \text{Juros intercalares}$$

Equação 5.1 - Cálculo do investimento inicial

- *Capital Fixo*

O capital fixo pode ser dividido em duas parcelas, os custos diretos ou corpóreos e os custos indiretos ou incorpóreos.

Os custos diretos integram todos os bens tangíveis, móveis ou imóveis, que pertencem à empresa, como por exemplo a aquisição de terrenos, edifícios, equipamentos e transportes. Por outro lado, os custos indiretos englobam todos os bens intangíveis, que inclui as despesas de projeto e fiscalização, despesas de empreitada e a provisão para imprevistos [89].

Para estimar-se o capital fixo procedeu-se ao cálculo através do método dos fatores.

Este método é utilizado em estimativas preliminares, estimando as várias parcelas do investimento fixo com percentagens do custo do equipamento base.

$$I_F = [C_{EB}(1 + f_2 + \dots + f_9) + C_D(f'_1 + f'_2)](1 + f'')$$

Equação 5.2 - Cálculo do investimento fixo pelo método dos fatores

Sendo,

C_{EB} – custo do equipamento base

f_2, \dots, f_9 – Percentagens sobre os custos de equipamento base (EB), para calcular as restantes parcelas dos custos diretos do investimento fixo (I_F)

f'_1 – Percentagem do custo do projeto e respetiva fiscalização

f'_2 – Percentagem do custo da empreitada

f'' – Percentagem sobre os custos diretos e indiretos para calcular a provisão para imprevistos

Tabela 5.2 - Investimento fixo pelo método dos fatores, 1º cenário

Método dos Fatores						
Custos Diretos	Fator	Percentagem Sobre EB	Percentagem Usada	1º Cenário	2º Cenário	3º Cenário
Compra Equipamento Base E'	-	-	-	1 539 m€	2 435 m€	1 696 m€
Entrega, fração de E'		10%	0,1	154 m€	244 m€	170 m€
Subtotal				1 693 m€	2 679 m€	1 866 m€
Montagem do Equipamento Base	f2	35% a 45%	0,35	539 m€	852 m€	594 m€
Instrumentação e Controlo	f5	5% a 30%	0,05	77 m€	122 m€	85 m€
Tubagem - Fluidos	f3	30%	0,3	462 m€	731 m€	509 m€
Utilidades e Serviços	f4	30% a 80%	Estimativa	43 m€	68 m€	47 m€
Total Custos Diretos (CD)				2 813 m€	4 451 m€	3 101 m€
Custos Indiretos	Factor	Percentagem Sobre EB	Percentagem Usada			
Custo do Projeto e sua Fiscalização	f1'	30%	0,3	462 m€	731 m€	509 m€
Despesas de Empreitada	f2'	30%	0,3	462 m€	731 m€	509 m€
Provisões para Imprevistos	f''	10% a 20%	0,1	154 m€	244 m€	170 m€
Total Custos Indiretos (CI)				1 077 m€	1 705 m€	1 188 m€
Investimento em Capital Fixo (CD + CI)				3 890 m€	6 156 m€	4 288 m€

- *Capital Circulante*

Este capital está relacionado com todo o capital que se movimenta na fábrica, estando reservado para assegurar o seu bom funcionamento.

O capital circulante foi estimado por 2% do investimento fixo [82].

Tabela 5.3 - Capital Circulante dos diferentes cenários

Capital Circulante	
1º Cenário	58 m€
2º Cenário	62 m€
3º Cenário	64 m€

- *Plano de Financiamento* [82]

Na Tabela 5.4 são apresentados os planos de financiamento para o arranque dos três cenários de projeto.

Tabela 5.4 - Financiamento do investimento total

Plano de financiamento				
		1º Cenário	2º Cenário	3º Cenário
Capitais Próprios (40%)	Capital Social	2 807 m€	4 421 m€	3 095 m€
	Outros	0 €	0 €	0 €
	Total de Capitais Próprios	2 807 m€	4 421 m€	3 095 m€
Capitais Alheios (60%)	Empréstimo bancário	1 204 m€	1 896 m€	1 328 m€
	Outros	0 €	0 €	0 €
	Total em Capitais Alheios	1 204 m€	1 896 m€	1 328 m€
Investimento Total		4 009 m€	6 314 m€	4 420 m€

A amortização do empréstimo para capital alheio foi calculada pelo sistema de amortizações constantes, considerando uma taxa de juro anual nominal de 2,46%. Como a avaliação neste projeto foi considerada a preços constantes foi necessário calcular a taxa de juro real (i_r), em função da inflação (π) e da taxa de juro nominal (i_n),

$$i_r = \frac{i_n}{1 + \pi} - 1$$

Equação 5.3 - Cálculo da Taxa de Juro real

Neste sistema, os juros, as amortizações e pagamentos são calculados pelas seguintes equações:[89]

$$Amortização_{constante} = \frac{Capital\ Alheio}{N^o\ Total\ de\ prestações}$$

Equação 5.4 - Cálculo da Amortização

$$Juros_n = Capital\ em\ dívida_{n-1} \times i_r$$

Equação 5.5 - Cálculo do Juros

$$Prestação_n = Juros_n + Amortização_{constante}$$

Equação 5.6 - Cálculo da Prestação

Considerou-se que no ano 2018 o empréstimo conseguido teria 2 anos de carência. Assim obtiveram-se as condições de empréstimo representadas na Tabela 5.5.

Nas Tabela 5.6, Tabela 5.7 e Tabela 5.8 são demonstrado os mapas da dívida para os diferentes cenários.

Tabela 5.5 - Condições de empréstimo

	1º Cenário	2º Cenário	3º Cenário
Empréstimo bancário	1 204 m€	1 896 m€	1 204 m€
Anos de reembolso	7	7	7
Anos de carência	2	2	2
Juros nominal	2,46%	2,46%	2,46%
Inflação	1,60%	1,60%	1,60%
Juro real	0,85%	0,85%	0,85%
Prestações	7	7	7
Amortização (Constante)	172 m€	271 m€	190 m€

Tabela 5.6 - Mapa da dívida 1º cenário - Pagamento dos empréstimos de capital

Ano	Nº de prestação	Juro	Amortização	Prestação	Capital em dívida
2018	-2	10 m€	-	10 m€	1 204 m€
2010	-1	10 m€	-	10 m€	1 204 m€
2020	1	10 m€	172 m€	182 m€	1 032 m€
2021	2	9 m€	172 m€	181 m€	860 m€
2022	3	7 m€	172 m€	179 m€	688 m€
2023	4	6 m€	172 m€	178 m€	516 m€
2024	5	4 m€	172 m€	176 m€	344 m€
2025	6	3 m€	172 m€	175 m€	172 m€
2026	7	1 m€	172 m€	173 m€	0 €

Tabela 5.7 - Mapa da dívida 2º cenário - Pagamento dos empréstimos de capital

Ano	Nº de prestação	Juro	Amortização	Prestação	Capital em dívida
2018	-2	16 m€	-	16 m€	1 896 m€
2010	-1	16 m€	-	16 m€	1 896 m€
2020	1	16 m€	271 m€	287 m€	1 626 m€
2021	2	14 m€	271 m€	285 m€	1 355 m€
2022	3	11 m€	271 m€	282 m€	1 084 m€
2023	4	9 m€	271 m€	280 m€	813 m€
2024	5	7 m€	271 m€	278 m€	542 m€
2025	6	5 m€	271 m€	276 m€	271 m€
2026	7	2 m€	271 m€	273 m€	0 €

Tabela 5.8 - Mapa da dívida 3º cenário - Pagamento dos empréstimos de capital

Ano	Nº de prestação	Juro	Amortização	Prestação	Capital em dívida
2018	-2	11 m€	-	11 m€	1 328 m€
2010	-1	11 m€	-	11 m€	1 328 m€
2020	1	11 m€	190 m€	201 m€	1 138 m€
2021	2	10 m€	190 m€	199 m€	948 m€
2022	3	8 m€	190 m€	198 m€	759 m€
2023	4	6 m€	190 m€	196 m€	569 m€
2024	5	5 m€	190 m€	194 m€	379 m€
2025	6	3 m€	190 m€	193 m€	190 m€
2026	7	2 m€	190 m€	191 m€	0 €

- *Plano de Investimento*

Quando se considera um plano de investimento é necessário ter em conta os juros durante a fase de investimento, denominados juros intercalares. Estes são calculados pelo produto entre os capitais alheios e a taxa de juro anual.

Obteve-se o plano de investimento para os diferentes cenários demonstrado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Plano de investimento final

Plano de Investimento				
Capital Fixo		1º Cenário	2º Cenário	3º Cenário
1. Investimento Corpóreo				
Custos diretos	Equipamento	1 693 m€	2 679 m€	1 866 m€
	Montagem	539 m€	852 m€	594 m€
	Tubagem	462 m€	731 m€	509 m€
	Utilidades e Serviços	43 m€	68 m€	47 m€
	Instrumentação e Controlo	77 m€	122 m€	85 m€
Total do Corpóreo		2 813 m€	4 451 m€	3 101 m€
2. Investimento Incorpóreo				
Custos indiretos	Custos de Projeto e Fiscalização	462 m€	731 m€	509 m€
	Despesas de Empreitada	462 m€	731 m€	509 m€
	Provisões Para Imprevistos	154 m€	244 m€	170 m€
	Total do Incorpóreo	1 077 m€	1 705 m€	1 188 m€
	Investimento Fixo	3 890 m€	6 156 m€	4 288 m€
	Capital Circulante	58 m€	62 m€	64 m€
	Investimento Total Excluindo Juros Intercalares	3 948 m€	6 218 m€	4 353 m€
	Juros Intercalares	61 m€	96 m€	67 m€
Investimento Total		4 009 m€	6 314 m€	4 420 m€

5.3. Contas de Exploração Previsionais

5.3.1. Estimativa do Custo de Produção

O custo de produção é constituído por duas parcelas principais: o custo de fabrico e as despesas gerais. A primeira parcela diz respeito ao somatório de todos os encargos diretamente exigidos pela atividade de produção, enquanto a segunda engloba a soma dos encargos exigidos pelas atividades da empresa de apoio à atividade de produção [90].

$$C_{Produção} = C_{Fabrico} + Despesas\ gerais$$

Equação 5.7 - Custos de produção

- *Custos de Fabrico*

Os custos de fabrico subdividem-se em três parcelas distintas: custos diretos, custos indiretos e custos fixos. Os custos diretos compreendem as despesas que são diretamente imputáveis à atividade de produção e os custos indiretos englobam as despesas de apoio à atividade de produção. A última parcela compreende despesas independentes das atividades produtivas [87].

$$C_{Fabrico} = C_{Diretos} + C_{Indiretos} + C_{Fixos}$$

Equação 5.8 - Custos de fabrico

- *Custos Diretos*

Os custos diretos incluem uma panóplia de parcelas, como mão de obra de fabrico, utilidades e serviços, manutenção e fornecimentos diversos.

Mão de obra de fabrico

Para o cálculo desta parcela, usou-se valores de salários anuais da refinaria de Sines, incluindo segurança social e subsídios.

Função	Nº de funcionários	Salário Anual	Custo com Pessoal
Chefe de Turno	2	36 m€	72 m€
Operadores de exterior	3	20 m€	61 m€
Total	5		133 m€

Utilidades e Serviços

Para determinar o valor de eletricidade consumida anualmente, calculou-se o valor de eletricidade utilizada pelos arejadores e bombas que são os principais responsáveis pela maior fatia de gastos energéticos.

Manutenção

A parcela relativa à manutenção, está dependente do tipo de equipamento, da complexidade do equipamento e da agressividade das condições de trabalho. Assumiu-se que a manutenção representava 3% do investimento fixo [82].

Fornecimentos Diversos

Esta parcela está diretamente ligada com a manutenção e considerou-se que esta representava 15% do custo anual de manutenção [82].

Tabela 5.10 - Custos de utilidades e serviços

Utilidades	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Eletricidade	1º Cenário									
	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€
	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€
	2º Cenário									
	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€
	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€
Total	3º Cenário									
	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€
	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€

- Custos Indiretos

Estes custos estão relacionados com a mão de obra e com a manutenção. Considerou-se que estes representam 60% dos custos totais de mão de obra e de manutenção [82].

- Custos Fixos

Amortizações

Amortização corresponde à redução do valor dos ativos intangíveis ao longo do respetivo tempo de vida útil. Assumiu-se amortizações lineares, com 3 anos para o projeto e despesas de empreitada e 10 anos para Investimento corpóreo e provisões. [89]

$$A = \frac{I}{n}$$

Equação 5.9 - Amortização pelo método linear

Seguros

Esta parcela depende dos riscos abrangidos. Considerou-se 1% do investimento fixo realizado [82].

Impostos Locais

Está dependente do local onde a fábrica se situa, sendo estimado 1% do investimento fixo [82].

Tabela 5.13 - Amortizações e depreciações ao longo dos 10 anos de exploração, 1º cenário

Rubrica	Taxa	Valor inicial	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	Valor residual
Investimento Corpóreo s/ edifícios	10%	2 813 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	281 m€	
Projetos	33%	462 m€	152 m€	152 m€	152 m€								
Despesas de empreitada	33%	462 m€	152 m€	152 m€	152 m€								
Provisões	10%	154 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	
Capital circulante		58 m€											58 m€

Tabela 5.12 - Amortizações e depreciações ao longo dos 10 anos de exploração, 2º cenário

Rubrica	Taxa	Valor inicial	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	Valor residual
Investimento Corpóreo s/ edifícios	10%	4 451 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	445 m€	
Projetos	33%	731 m€	241 m€	241 m€	241 m€								
Despesas de empreitada	33%	731 m€	241 m€	241 m€	241 m€								
Provisões	10%	244 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	
Capital circulante		62 m€											62 m€

Tabela 5.11 - Amortizações e depreciações ao longo dos 10 anos de exploração, 3º cenário

Rubrica	Taxa	Valor inicial	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	Valor residual
Investimento Corpóreo s/ edifícios	10%	3 101 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	310 m€	
Projetos	33%	509 m€	168 m€	168 m€	168 m€								
Despesas de empreitada	33%	509 m€	168 m€	168 m€	168 m€								
Provisões	10%	170 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	
Capital circulante		64 m€											64 m€

- *Despesas Gerais*

Esta parcela engloba os encargos financeiros.

Nas Tabela 5.15, Tabela 5.14 e Tabela 5.16 apresenta-se um resumo dos custos de produção para os três cenários.

Tabela 5.15 - Custos de produção, 1º cenário

Custos de produção											
		2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Custos Diretos	Mão-de-obra	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
	Utilidades e Serviços	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€
	Manutenção	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€	117 m€
	Fornecimento Diversos	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€
	Sutotal	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€	364 m€
Custos Indiretos											
	Sutotal	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€	150 m€
Custos Fixos	Amortizações	601 m€	601 m€	601 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€
	Seguros	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€
	Impostos	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€	39 m€
	Sutotal	679 m€	679 m€	679 m€	374 m€	374 m€	374 m€	374 m€	374 m€	374 m€	374 m€
Total de custos de fabrico		1 230 m€	1 230 m€	1 230 m€	916 m€	916 m€	916 m€	916 m€	916 m€	916 m€	916 m€
	Encargos financeiros	10 m€	10 m€	9 m€	7 m€	6 m€	4 m€	3 m€	1 m€	0 €	0 €
	Total	10 m€	10 m€	9 m€	7 m€	6 m€	4 m€	3 m€	1 m€	0 €	0 €
Total custos de produção		1 240 m€	1 240 m€	1 239 m€	923 m€	922 m€	920 m€	919 m€	917 m€	916 m€	916 m€

Tabela 5.14 - Custos de produção, 2º cenário

Custos de produção											
		2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Custos Diretos	Mão-de-obra	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
	Utilidades e Serviços	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€
	Manutenção	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€	185 m€
	Fornecimento Diversos	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€
	Sutotal	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€	490 m€
Custos Indiretos											
	Sutotal	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€	191 m€
Custos Fixos	Amortizações	952 m€	952 m€	952 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€
	Seguros	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€
	Impostos	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€	62 m€
	Sutotal	1 075 m€	1 075 m€	1 075 m€	593 m€	593 m€	593 m€	593 m€	593 m€	593 m€	593 m€
Total de custos de fabrico		1 810 m€	1 810 m€	1 810 m€	1 313 m€	1 313 m€	1 313 m€	1 313 m€	1 313 m€	1 313 m€	1 313 m€
	Encargos financeiros	16 m€	16 m€	14 m€	11 m€	9 m€	7 m€	5 m€	2 m€	0 €	0 €
	Total	16 m€	16 m€	14 m€	11 m€	9 m€	7 m€	5 m€	2 m€	0 €	0 €
Total custos de produção		1 826 m€	1 826 m€	1 824 m€	1 324 m€	1 322 m€	1 320 m€	1 317 m€	1 315 m€	1 313 m€	1 313 m€

Tabela 5.16 - Custos de produção, 3º cenário

Custos de produção											
		2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Custos Diretos	Mão-de-obra	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
	Utilidades e Serviços	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€
	Manutenção	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€	129 m€
	Fornecimento Diversos	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€
	Sutotal	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€	377 m€
Custos Indiretos											
	Sutotal	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€	157 m€
Custos Fixos	Amortizações	663 m€	663 m€	663 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€
	Seguros	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€
	Impostos	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€	43 m€
	Sutotal	749 m€	749 m€	749 m€	413 m€	413 m€	413 m€	413 m€	413 m€	413 m€	413 m€
Total de custos de fabrico		1 322 m€	1 322 m€	1 322 m€	976 m€	976 m€	976 m€	976 m€	976 m€	976 m€	976 m€
	Encargos financeiros	11 m€	11 m€	10 m€	8 m€	6 m€	5 m€	3 m€	2 m€	0 €	0 €
	Total	11 m€	11 m€	10 m€	8 m€	6 m€	5 m€	3 m€	2 m€	0 €	0 €
Total custos de produção		1 334 m€	1 334 m€	1 332 m€	984 m€	983 m€	981 m€	979 m€	978 m€	976 m€	976 m€

5.3.2. Demonstração de Resultados

A conta de exploração exprime o resultado líquido da exploração normal das atividades principais da empresa num dado período, neste caso durante dez anos, através do registo dos proveitos (vendas previsionais) e dos custos.

Este documento permite prever os resultados do projeto, tornando possível aferir a sua viabilidade económica e podendo ainda funcionar como instrumento de gestão financeira após o arranque da unidade.

Considerou-se a taxa de IRC de 21%. Para o cálculo dos ganhos, considera-se que o caudal de água reutilizável, após tratamento com os consórcios microbianos é de 1 194 mil m³/ano, que se traduz numa poupança de 525 m€. Considera-se ainda uma redução de cerca de 20% no caudal de efluente final, a enviar para a ETAR, em Classe III, representando uma poupança anual de 802 m€. Calculou-se a parcela dos produtos químicos estimando o consumo de coagulante, considerando-se a concentração de 10 mg/L. Para se estimar o consumo de nutrientes aplicou-se a razão 100 C: 5 N: 1 P, como a concentração de CQO é 240 mg/L necessita-se 2,4 mg/l de fósforo. No III Anexo demonstra-se como foram calculadas as parcelas de fornecimentos e serviços externos e gastos com pessoal.

Apresenta-se a demonstração de resultados para os diversos cenários nas Tabela 5.17, Tabela 5.18 e Tabela 5.19.

Tabela 5.18 - Demonstração de resultados da conta de exploração, 1º cenário

Demonstração de Resultados												
		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Ganhos	+		959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€
Produtos Químicos	-		4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€
Margem Bruta			955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€
Fornecimento e serviços externos (FSE)	-		247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€
Gastos com pessoal	-		267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€
Resultados antes de depreciações, gastos financiamento e impostos			441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€	441 m€
Gastos/Reversões de depreciação e amortização	-		601 m€	601 m€	601 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€
Resultado operacional			-160 m€	-160 m€	-160 m€	145 m€	145 m€	145 m€	145 m€	145 m€	145 m€	145 m€
Juros e gastos similares	-	10 m€	10 m€	10 m€	9 m€	7 m€	6 m€	4 m€	3 m€	1 m€	0 €	0 €
Resultados antes de impostos		-10 m€	-170 m€	-170 m€	-169 m€	137 m€	139 m€	140 m€	142 m€	143 m€	145 m€	145 m€
Imposto sobre o rendimento	-					29 m€	29 m€	29 m€	30 m€	30 m€	30 m€	30 m€
Resultado líquido		-10 m€	-170 m€	-170 m€	-169 m€	108 m€	110 m€	111 m€	112 m€	113 m€	114 m€	114 m€

Tabela 5.17 - Demonstração de resultados da conta de exploração, 2º cenário

Demonstração de Resultados												
		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Ganhos	+		959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€
Produtos Químicos	-		4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€
Margem Bruta			955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€
Fornecimento e serviços externos (FSE)	-		360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€
Gastos com pessoal	-		321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€
Resultados antes de depreciações, gastos financiamento e impostos			275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€	275 m€
Gastos/Reversões de depreciação e amortização	-		952 m€	952 m€	952 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€
Resultado operacional			-677 m€	-677 m€	-677 m€	-195 m€	-195 m€	-195 m€	-195 m€	-195 m€	-195 m€	-195 m€
Juros e gastos similares	-	16 m€	16 m€	16 m€	14 m€	11 m€	9 m€	7 m€	5 m€	2 m€	0 €	0 €
Resultados antes de impostos		-16 m€	-693 m€	-693 m€	-691 m€	-206 m€	-204 m€	-202 m€	-200 m€	-197 m€	-195 m€	-195 m€
Imposto sobre o rendimento	-											
Resultado líquido		-16 m€	-693 m€	-693 m€	-691 m€	-206 m€	-204 m€	-202 m€	-200 m€	-197 m€	-195 m€	-195 m€

Tabela 5.19 - Demonstração de resultados da conta de exploração, 3º cenário

Demonstração de Resultados												
		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Ganhos	+		959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€	959 m€
Produtos Químicos	-		4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€	4 m€
Margem Bruta			955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€	955 m€
Fornecimento e serviços externos (FSE)	-		258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€
Gastos com pessoal	-		276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€
Resultados antes de depreciações, gastos financiamento e impostos			421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€	421 m€
Gastos/Reversões de depreciação e amortização	-		663 m€	663 m€	663 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€
Resultado operacional			-242 m€	-242 m€	-242 m€	94 m€	94 m€	94 m€	94 m€	94 m€	94 m€	94 m€
Juros e gastos similares	-	11 m€	11 m€	11 m€	10 m€	8 m€	6 m€	5 m€	3 m€	2 m€	0 €	0 €
Resultados antes de impostos		-11 m€	-253 m€	-253 m€	-251 m€	86 m€	88 m€	89 m€	91 m€	93 m€	94 m€	94 m€
Imposto sobre o rendimento	-					18 m€	18 m€	19 m€	19 m€	19 m€	20 m€	20 m€
Resultado liquido		-11 m€	-253 m€	-253 m€	-251 m€	68 m€	69 m€	71 m€	72 m€	73 m€	74 m€	74 m€

5.3.3. *Cash Flow* previsional

A execução ou não do projeto depende fundamentalmente da sua rentabilidade futura, isto é, da sua capacidade de gerar fluxos financeiros positivos (receitas) num futuro mais ou menos próximo, de modo a cobrir as despesas efetuadas na construção da unidade e no seu funcionamento [91].

Foram calculados os *cash flows* não atualizados e atualizados, na ótica do projeto, durante os anos de exploração. É importante referir que para o último ano de exploração considerou-se o o capital circulante. Para atualizar os *cash flows* consideram-se o valor de WACC da indústria química base (10%) e atualizou-se para o ano de investimento [82].

Utilizaram-se as Tabela 5.20, Tabela 5.21, Tabela 5.22, Tabela 5.23, Tabela 5.24 e Tabela 5.25 como auxílio para o cálculo do VAL, TIR e TRC simples e TRC atualizado.

O *cash flow* de exploração na ótica do projeto representa o fluxo financeiro gerado pela exploração do projeto. Aos resultados líquidos adicionaram-se as amortizações e depreciações do exercício pelo facto de constituírem um custo, mas não um pagamento. Quanto ao *cash flow* de investimento na ótica do projeto, este corresponde ao investimento total, fixo mais capital circulante e valores residuais [82].

Tabela 5.21 - *Cash flow* na ótica do projeto atualizado, 1º cenário

Não Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-4 009 m€										58 m€
Investimento	-	4 009 m€										
Valor residual	+											58 m€
Cash flow de exploração		-2 m€	455 m€	455 m€	455 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€
Resultados líquidos	+	-10 m€	-170 m€	-170 m€	-169 m€	108 m€	110 m€	111 m€	112 m€	113 m€	114 m€	114 m€
Depreciações e Amortizações	+	0 €	601 m€	601 m€	601 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€	297 m€
Provisões	+		15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€	15 m€
Encargos financeiros	+	8 m€	8 m€	8 m€	7 m€	6 m€	5 m€	3 m€	2 m€	1 m€	0 €	0 €
Cash flow líquido		-4 012 m€	455 m€	455 m€	455 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	426 m€	485 m€
Cash flow acumulado		-4 012 m€	-3 557 m€	-3 103 m€	-2 648 m€	-2 221 m€	-1 795 m€	-1 369 m€	-943 m€	-516 m€	-90 m€	395 m€

Tabela 5.20 - *Cash flow* na ótica do projeto não atualizado, 1º cenário

Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-4 009 m€										22 m€
Cash flow de exploração		-2 m€	413 m€	376 m€	342 m€	291 m€	265 m€	241 m€	219 m€	199 m€	181 m€	164 m€
Cash flow líquido		-4 012 m€	413 m€	376 m€	342 m€	291 m€	265 m€	241 m€	219 m€	199 m€	181 m€	187 m€
Cash flow acumulado		-4 012 m€	-3 598 m€	-3 223 m€	-2 881 m€	-2 590 m€	-2 325 m€	-2 085 m€	-1 866 m€	-1 667 m€	-1 486 m€	-1 299 m€

Tabela 5.23 - *Cash flow* na ótica do projeto não atualizado, 2º cenário

Não Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-6 314 m€										62 m€
Investimento	-	6 314 m€										
Valor residual	+											62 m€
Cash flow de exploração		-3 m€	295 m€	295 m€	296 m€	296 m€	297 m€	297 m€	298 m€	298 m€	299 m€	299 m€
Resultados líquidos	+	-16 m€	-693 m€	-693 m€	-691 m€	-206 m€	-204 m€	-202 m€	-200 m€	-197 m€	-195 m€	-195 m€
Depreciações e Amortizações	+	0 €	952 m€	952 m€	952 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€	470 m€
Provisões	+		24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€	24 m€
Encargos financeiros	+	13 m€	13 m€	13 m€	11 m€	9 m€	7 m€	5 m€	4 m€	2 m€	0 €	0 €
Cash flow líquido		-6 318 m€	295 m€	295 m€	296 m€	296 m€	297 m€	297 m€	298 m€	298 m€	299 m€	360 m€
Cash flow acumulado		-6 318 m€	-6 022 m€	-5 727 m€	-5 431 m€	-5 134 m€	-4 837 m€	-4 540 m€	-4 242 m€	-3 943 m€	-3 645 m€	-3 284 m€

Tabela 5.22 - *Cash flow* na ótica do projeto atualizado, 2º cenário

Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-6 314 m€										24 m€
Cash flow de exploração		-3 m€	269 m€	244 m€	222 m€	202 m€	184 m€	168 m€	153 m€	139 m€	127 m€	115 m€
Cash flow líquido		-6 318 m€	269 m€	244 m€	222 m€	202 m€	184 m€	168 m€	153 m€	139 m€	127 m€	139 m€
Cash flow acumulado		-6 318 m€	-6 049 m€	-5 805 m€	-5 582 m€	-5 380 m€	-5 195 m€	-5 028 m€	-4 875 m€	-4 736 m€	-4 609 m€	-4 470 m€

Tabela 5.25 - Cash flow na ótica do projeto não atualizado, 3º cenário

Não Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-4 420 m€										64 m€
Investimento	-	4 420 m€										
Valor residual	+											64 m€
Cash flow de exploração		-2 m€	436 m€	436 m€	436 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€
Resultados líquidos	+	-11 m€	-253 m€	-253 m€	-251 m€	68 m€	69 m€	71 m€	72 m€	73 m€	74 m€	74 m€
Depreciações e Amortizações	+	0 €	663 m€	663 m€	663 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€	327 m€
Provisões	+		17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€	17 m€
Encargos financeiros	+	9 m€	9 m€	9 m€	8 m€	6 m€	5 m€	4 m€	3 m€	1 m€	0 €	0 €
Cash flow líquido		-4 423 m€	436 m€	436 m€	436 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	418 m€	483 m€
Cash flow acumulado		-4 423 m€	-3 987 m€	-3 551 m€	-3 115 m€	-2 697 m€	-2 278 m€	-1 860 m€	-1 441 m€	-1 023 m€	-605 m€	-122 m€

Tabela 5.24 - Cash flow na ótica do projeto atualizado, 3º cenário

Atualizado		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Cash flow de investimento		-4 420 m€										25 m€
Cash flow de exploração		-2 m€	396 m€	360 m€	328 m€	286 m€	260 m€	236 m€	215 m€	195 m€	177 m€	161 m€
Cash flow líquido		-4 423 m€	396 m€	360 m€	328 m€	286 m€	260 m€	236 m€	215 m€	195 m€	177 m€	186 m€
Cash flow acumulado		-4 423 m€	-4 026 m€	-3 666 m€	-3 339 m€	-3 053 m€	-2 793 m€	-2 557 m€	-2 342 m€	-2 147 m€	-1 970 m€	-1 784 m€

5.4. Análise de viabilidade Económico-Financeira

5.4.1. Análise rentabilidade

A análise económica tem como objetivo principal determinar se o projeto é ou não economicamente viável e em caso afirmativo qual a rentabilidade dos capitais investidos. É com base na análise económica que o investidor deve tomar a decisão de investir num determinado projeto em detrimento de outro.

Existem vários tipos de indicadores de rentabilidade para determinar se a decisão correta passa por investir ou não no projeto. Utilizaram-se neste caso quatro indicadores: VAL (valor atualizado líquido), TIR (taxa interna de rentabilidade), TR (tempo de recuperação do capital) e IR (índice de rendibilidade).

Valor Atual Líquido (VAL)

O método do cálculo do VAL traduz-se no somatório dos *cash flows* anuais, atualizados à taxa de atualização.

$$VAL = \sum \frac{Cash\ Flow_k}{(1 + i)^k}$$

Equação 5.10 - Cálculo do VAL

Relativamente à análise do resultado, o projeto é economicamente viável quando o VAL é positivo, uma vez que permite cobrir o investimento inicial, bem como a remuneração mínima exigida pelo investidor, e ainda gerar um excedente financeiro [92].

Quando o VAL é igual a zero o projeto é economicamente viável, no entanto corre riscos de se tornar inviável. Por fim, quando o VAL é negativo o projeto é economicamente inviável [92].

Taxa Interna de Rendibilidade (TIR)

A Taxa Interna de Rendibilidade (TIR) representa a taxa máxima de rendibilidade do projeto. É uma taxa de atualização, que no fim do projeto iguala o VAL a zero [92].

Se a TIR for maior que a taxa de atualização, então o VAL é maior que zero e o projeto é economicamente viável uma vez que se consegue gerar uma taxa de rendibilidade superior ao custo de oportunidade do capital [92].

Tempo de recuperação do capital (TR)

O tempo de recuperação de capital destina-se a determinar o tempo necessário para que as receitas geradas e acumuladas cubram as despesas em investimento criadas durante o período de vida do projeto. O projeto é tanto melhor quanto menor for o tempo de recuperação de capital [82].

Índice de rentabilidade (IR)

O índice de rentabilidade relaciona os *cash flows* de exploração com os *cash flows* de investimento, através da seguinte expressão:[92]

$$IR = \sum \frac{\frac{CF_e}{(1+i)^n}}{\frac{CF_i}{(1+i)^n}}$$

Equação 5.11 - Cálculo do Índice de Rentabilidade

O indicador IR é usado pela sua fácil interpretação comparativamente com outros indicadores, no entanto apresenta a limitação de não ter sensibilidade quanto à duração e escala do projeto. O projeto deve ser aceite, na ótica deste critério, desde que o valor de IR seja superior a 1 [92].

Para o estudo da avaliação económica não foram tidas em conta as ocorrências em descarga penalizante. Os resultados obtidos após a análise de rentabilidade são apresentados na Tabela 5.26:

Tabela 5.26 - Resultados obtido para análise de rentabilidade na ótica do projeto

	1º Cenário	2º Cenário	3º Cenário
VAL	- 1 299 m€	- 4 470 m€	- 1 783 m€
TIR	2%	- 11%	- 1%
TR simples	7 anos 9 meses	20 anos e 5 meses	9 anos e 2 meses
TR atualizado	9 anos e 7 meses	24 anos e 9 meses	11 anos e 3 meses
IR	0,67	0,29	0,59

Em relação ao VAL, é possível observar que em todos os cenários o valor é inferior a zero, como tal, indica que o projeto é inviável. Quanto à TIR, verifica-se que nos três cenários, o seu valor é inferior à taxa de atualização considerada, pelo que é possível concluir que o projeto é inviável segundo este critério.

O tempo de recuperação de capital não dá indicações quanto à rentabilidade do projeto, mas sim quanto ao risco associado. Com isto, pode-se dizer que os três cenários apresentados representam um investimento de risco, pois apresentam elevados tempos de recuperação de capital.

Segundo o critério do índice de rentabilidade, os projetos não devem ser aceites uma vez que este é inferior a 1. Contudo, há que realçar que este indicador é insensível à escala e duração do projeto.

Na Tabela 5.27 é apresentada a análise de sensibilidade à classe do efluente final a enviar para a ETAR e tendo em conta as descargas penalizantes.

Tabela 5.27 - Análise de sensibilidade à classe do efluente final

	Base	Classe II	Classe I	Ocorrências DP
1º Cenário				
VAL	- 1 299 m€	-797 m€	631 m€	2 232 m€
TIR	2%	5%	14%	22%
TR simples	7 anos 9 meses	6 anos e 4 meses	4 anos e 2 meses	2 anos e 9 meses
TR atualizado	9 anos e 7 meses	7 anos e 9 meses	5 anos	3 anos e 6 meses
IR	0,67	0,80	1,16	1,56
2º Cenário				
VAL	- 4 470 m€	- 3 896 m€	- 2 276 m€	- 503 m€
TIR	- 11%	- 8%	1%	8%
TR simples	20 anos e 5 meses	15 anos e 4 meses	8 anos e 5 meses	5 anos e 4 meses
TR atualizado	24 anos e 9 meses	18 anos e 7 meses	10 anos e 3 meses	6 anos e 6 meses
IR	0,29	0,38	0,64	0,92
3º Cenário				
VAL	- 1 783 m€	-€1 282 m€	190 m€	1 791 m€
TIR	- 1%	3%	11%	19%
TR simples	9 anos e 2 meses	7 anos e 5 meses	4 anos e 7 meses	3 anos e 3 meses
TR atualizado	11 anos e 3 meses	9 anos	5 anos e 8 meses	4 anos
IR	0,59	0,71	1,04	1,41

Observa-se que diminuindo a classe do efluente final para classe II, os projetos continuam a não ser rentáveis nem viáveis, uma vez que o parâmetro VAL é, em todos os cenários, negativo e o valor da TIR encontra-se abaixo da taxa de atualização. Em classe I verifica-se que o 1º e 3º cenário são economicamente viáveis, com VAL positivo e TIR superior à taxa de atualização. O tempo de recuperação do capital no 1º e 3º cenários, 4 anos e 2 meses e 4 anos e 7 meses, respetivamente, são inferiores a 5 anos, indicando que ambos os cenários apresentam um investimento sem risco. Realizando-se uma análise de sensibilidade às ocorrências em DP, verifica-se que o 1º cenário e o 3º cenário são bastantes rentáveis, com VAL 2 232 m€ e 1 791 m€, respetivamente, e TIR bastante superior à taxa de atualização.

Conclusão e Trabalho Futuro

O objetivo do presente estudo foi avaliar a remoção de compostos orgânicos através da utilização de inóculos comerciais, seguido da proposta de três cenários de tratamento dos efluentes à escala industrial e análise da rentabilidade dos projetos.

Na primeira parte realizaram-se ensaios laboratoriais com o efluente dos *Desalters* de forma a avaliar o desempenho dos consórcios biológicos na redução de CQO e HT. Obtiveram-se excelentes resultados, principalmente na redução de HT: em apenas 12 horas verificou-se uma degradação de 89% dos HT presentes no efluente e uma redução de 57% de CQO, no período de 6 horas. Avaliou-se também a degradação de CQO e compostos fenólicos, no efluente SSW. Neste ensaio, verificou-se uma redução de 87% dos compostos fenólicos e 30% de CQO, no entanto foram necessárias 72 horas de teste. Assim, conclui-se ser necessário um período de tempo relativamente extenso para a obtenção destes resultados. Desta forma, averiguou-se que para os efluentes juntos os inóculos comerciais apresentam um desempenho elevado. Observa-se que em 12 horas de incubação a CQO reduziu 76%, com uma degradação máxima de HT de 99%. Contudo, a redução de compostos fenólicos continuou a necessitar de um elevado tempo de ensaio (72 horas)

Na segunda parte, de forma a comprovar os resultados obtidos à escala laboratorial foi efetuado o *scale up*. O ensaio à escala piloto realizado com efluente junto comprovou os bons resultados obtidos na redução de CQO e HT. Verificou-se que apenas em 12 horas de ensaio reduziu-se 63% de CQO e 97% de HT. Uma vez mais, a degradação de 88% dos compostos fenólicos requereu 72 horas de ensaio. Assim, pode-se concluir que os efluentes juntos apresentam resultados promissores de biodegradação de CQO e HT para aplicar em contexto real.

Foram considerados três cenários diferentes de tratamento de efluentes à escala real, em que se dimensionaram os equipamentos necessários para cada cenário. No 1º cenário considerou-se um processo de lamas ativadas convencional, 2º cenário um processo de lamas ativas de extenso arejamento e por fim o 3º cenário, um processo SBR. Por fim, realizou-se a avaliação

económica dos três projetos, de forma a avaliar a rentabilidade dos mesmos. De modo a avaliar a viabilidade económica dos projetos, utilizaram-se os critérios do VAL, TIR, tempo de recuperação de capital e IR. O VAL é negativo em todos os cenários propostos, uma vez que o horizonte temporal do projeto é relativamente curto, tal pode não permitir um VAL mais aliciente. No entanto, conclui-se que a realização dos três projetos é inviável. O critério do tempo de recuperação, apresenta tempos elevados em todos os cenários, ou seja, superior a 5 anos, o que indica um investimento de alto risco. Como tal, os investidores não escolheriam este projeto para investir.

Com a análise de sensibilidade observa-se que os parâmetros do VAL e TIR melhoram com o efluente em classe II, contudo não o suficiente para os projetos serem economicamente viáveis. No entanto, pode-se concluir que com o efluente final em classe I o 1º cenário e 3º cenário são rentáveis, pois o valor do VAL é 631 m€ e 190 m€, respetivamente. Quanto ao risco associado, observa-se que os projetos representam um risco baixo, uma vez o tempo de recuperação do capital de ambos os projetos são inferior a 5 anos. Considerando as ocorrências em DP, conclui-se que os cenários anteriormente referidos apresentam os valores mais promissores para os parâmetros de rentabilidade. Tanto para o 1º cenário como para o 3º cenário, o VAL apresenta valores bastantes positivos, 2 232 m€ e 1 791 m€, respetivamente, e TIR bastante superior à taxa de atualização, 22% e 19%, respetivamente.

Num eventual trabalho futuro propõe-se o estudo de uma instalação piloto em contínuo com os efluentes juntos e nova avaliação económica, com parâmetros otimizados e análise económica mais detalhada.

Referências Bibliográficas

- [1] A. I. RITA, “Study, development and implementation of methodologies that allow optimizing refinery wastewater treatment processes and minimize impact risks on the surrounding.” FCT-Nova, Lisboa, 2016.
- [2] Y. Yavuz, A. S. Koparal, and Ü. B. Öğütveren, “Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods,” *Desalination*, vol. 258, no. 1–3, pp. 201–205, 2010.
- [3] N. S. Mizzouri and M. G. Shaaban, “Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 83, pp. 1–9, 2013.
- [4] B. F. D. Santos, “Optimization of Wastewater Quality in the Sines Refinery,” Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [5] Á. de S. A. (Grupo Á. de Portugal), “Regulamento de Recolha de Água Residual Industrial do Sistema de Santo André - RARISA,” 2007.
- [6] World Bank Publications, *Pollution Prevention and Abatement Handbook, 1998: Toward Cleaner Production, Volume 777*. 1999.
- [7] D. A. D. A. Aljuboury, P. Palaniandy, H. B. Abdul Aziz, and S. Feroz, “Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies - A review,” *Global Nest Journal*, vol. 19, no. 3. pp. 439–452, 2017.
- [8] B. H. Diya’Uddein, W. M. A. W. Daud, and A. R. Abdul Aziz, “Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review,” *Process Safety and Environmental Protection*. 2011.
- [9] F. Renault, B. Sancey, P. M. Badot, and G. Crini, “Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach,” *European Polymer Journal*. 2009.
- [10] Ş. Demirci, B. Erdogan, and R. Ozcimder, “Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids,” *Water Res.*, 1998.
- [11] L. Altaş and H. Büyükgüngör, “Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation,” *J. Hazard. Mater.*, 2008.
- [12] A. Chavan and S. Mukherji, “Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio,” *J. Hazard. Mater.*, 2008.
- [13] Farid Benyahia, Mohamed Abdulkarim, Ahmed Embaby, and Madduri Rao, “Refinery

- wastewater treatment : a true technological challenge,” in *The Seventh Annual U.A.E. University Research Conference*, 2006, p. 8.
- [14] James G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fourth Edition*. CRC Press, 2007.
 - [15] J. Saien and H. Nejati, “Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions,” *J. Hazard. Mater.*, 2007.
 - [16] US DOE, “Water Use in Industries of the Future: Petroleum Refining,” 2003.
 - [17] U. R. Chaudhuri, *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering Chemical Industries*. CRC Press, 2016.
 - [18] J. H. Gary and Glenn E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics, Fourth Edition*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.
 - [19] J. Pereira, I. Velasquez, R. Blanco, M. Sanchez, C. Pernalet, and C. Canelón, “Crude Oil Desalting Process,” in *Advances in Petrochemicals*, Vivek Patel, Ed. IntechOpen, 2015.
 - [20] L. Addington, C. Fitz, K. Lunsford, L. Lyddon, and I. Mariana Siwek, “Sour Water: Where it comes from and how to handle it,” *Digit. Refin. Process. Oper. Maint.*, 2011.
 - [21] N. A. Hatcher, C. E. Jones, R. H. Weiland, and O. Gas, “Sour water stripping Part 2: phenolic water,” *Digital Refining Processing, Operatin and Maintenance*, no. August, pp. 1–6, 2014.
 - [22] R. H. Weiland and N. a Hatcher, “Sour water strippers exposed,” 2012.
 - [23] U. States, E. Protection, and A. Division, “Preliminary Data Summary for the Petroleum Refining Category,” 1996.
 - [24] IPIECA, *Petroleum refining water/wastewater use and management*. London, 2010.
 - [25] R. P. Cote, “The effects of petroleum refinery liquid wastes on aquatic life, with special emphasis on the Canadian environment,” *Minerva Cardioangiol.*, 1976.
 - [26] A. K. Gupta and M. Ahmad, “Study of the effect of refinery waste water exposure on *Allium cepa*’s enzymatic antioxidant defense: Probing potential biomarkers,” *Toxicol. Environ. Chem.*, 2011.
 - [27] H. E. Tatem, B. A. Cox, and J. W. Anderson, “The toxicity of oils and petroleum hydrocarbons to estuarine crustaceans,” *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1978.
 - [28] C. H. Rhee, P. C. Martyn, and J. G. Kremer, “Removal of Oil and Grease in Oil Processing Wastewaters,” 1989.
 - [29] M. J. Travis, N. Weisbrod, and A. Gross, “Accumulation of oil and grease in soils irrigated with greywater and their potential role in soil water repellency,” *Sci. Total Environ.*, 2008.
 - [30] J. Coca, G. Gutiérrez, and J. M. Benito, “Treatment of oily wastewater,” *NATO Sci. Peace Secur. Ser. C Environ. Secur.*, 2011.
 - [31] L. C. Barros, M. J. Franco, and A. P. Mano, “TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS EM REFINARIAS. Enquadramento Geral,” 7^o Congr. da Água, no. 1, pp. 1–16, 2004.
 - [32] W. Environment, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1999.
 - [33] Environmental Protection Agency (EPA), “Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Oil and Grease and Non-Polar Material Under the Clean Water Act and Resource Conservation and Recovery Act; Final Rule,” *Fed. Regist.*, 1999.
 - [34] I. A. F. Husain, M. F. Alkhathi, M. S. Jammi, M. E. S. Mirghani, Z. Bin Zainudin, and A. Hoda, “Problems, Control, and Treatment of Fat, Oil, and Grease (FOG): A Review,” *J. Oleo Sci.*, vol. 63, no. 8, pp. 747–752, 2014.
 - [35] N. Galil, M. Rebhun, and Y. Brayer, “Disturbances and Inhibition in Biological Treatment of Wastewater from an Integrated Refinery,” *Water Sci Technol*, vol. 20, no. 10, pp. 21–29, 1988.
 - [36] and A. M. Z. Alade A. O., Jameel A.T., Muyubi S. A., Abdul Karim M. I., “Removal of Oil and Grease As Emerging Pollutants of Concern (Epc) in Wastewater Stream,” *IIUM*

- Eng. J., 2011.
- [37] Milton R. Beychok, *Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants*. Wiley, 1967.
 - [38] "PARCOM Recommendation 89/5 Concerning Refineries." OSPAR, 1989.
 - [39] Ministério do Ambiente, "Decreto-lei n.º 236/98," *Diário da República*, vol. I, pp. 3676–3722, 1998.
 - [40] National Center for Biotechnology Information, "Phenol," *PubChem BioAssay Database*, 2017. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996#section=Top>. [Accessed: 29-Aug-2018].
 - [41] M. Al Zarooni and W. Elshorbagy, "Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater," *J. Hazard. Mater.*, 2006.
 - [42] T. E. Short, B. L. DePrater, and L. H. . Myers, "PETROLEUM REFINING PHENOLIC WASTEWATERS," Ada, Oklahoma.
 - [43] A. Groysman, *Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*, vol. 32. Springer, 2017.
 - [44] H. Jalayeri, F. Doulati Ardejani, R. Marandi, and S. Rafiee pur, "Biodegradation of phenol from a synthetic aqueous system using acclimatized activated sludge," *Arab. J. Geosci.*, 2013.
 - [45] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, and M. A. Alhaija, "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon," *Chem. Eng. J.*, 2010.
 - [46] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), "Toxicological Profile for Phenol," *U.S Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist.*, 2008.
 - [47] X. Sun, C. Wang, Y. Li, W. Wang, and J. Wei, "Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes," *Desalination*, vol. 355, pp. 68–74, 2015.
 - [48] P. Kazemi, M. Peydayesh, A. Bandegi, T. Mohammadi, and O. Bakhtiari, "Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane," *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014.
 - [49] S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur, K. Abbassian, A. Najafi, and E. Mofarrah, "Phenol removal from industrial wastewaters: a short review," *Desalin. Water Treat.*, 2015.
 - [50] USEPA, "Technical Support Document For Water Quality-based Toxics Control," *USEPA. US Environ. Prot. Agency.*, 1991.
 - [51] M. Zhou, J. Zhang, and C. Sun, "Occurrence, ecological and human health risks, and seasonal variations of phenolic compounds in surface water and sediment of a potential polluted river basin in China," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2017.
 - [52] A. Dargahi, Z. Atafar, M. Mohammadi, A. Azizi, K. Shamsi, and A. Almasi, "The survey of phenol removal from oil refinery wastewater by anaerobic stabilization in high temperature," *Res. J. Appl. Sci.*, 2016.
 - [53] L. G. C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K. E. Taylor, and N. Biswas, "A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater," *Curr. Pollut. Reports*, 2016.
 - [54] D. Datta and H. Uslu, "Investigation of extraction of phenol from wastewater using N,N-didodecyl-1-dodecanamine (tridodecylamine) in benzene," *J. Chem. Eng. Data*, 2014.
 - [55] T. M. Lin, S. S. Lee, C. S. Lai, and S. D. Lin, "Phenol burn," *Burns*, 2006.
 - [56] E. Metcalf and H. Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 2003.
 - [57] J. R. Pfafflin and Edward N. Ziegler, "PHYSICAL AND CHEMICAL TREATMENT OF WASTEWATERS," *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering: Volume 2*

- M-Z. CRC Press, 2006.
- [58] Raymond D. Letterman, *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 1999.
 - [59] W. W. Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill, 2000.
 - [60] Zabel T., "Flotation In Water Treatment," in *The Scientific Basis of Flotation. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences)*, I. K.J., Ed. Dordrecht: Springer, 1984.
 - [61] Z. T.F., "Flotation in Water Treatment," in *Innovations in Flotation Technology. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences)*, M. P. and M. K.A., Eds. Dordrecht: Springer, 1992.
 - [62] J. C. Crittenden, R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, and G. Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and Design: Third Edition*. 2012.
 - [63] J. R. Pfafflin and E. N. Ziegler, "BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER," *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering: Volume 1 A-L*. CRC Press, 2006.
 - [64] E. Metcalf and H. Eddy, "Wastewater engineering: treatment and reuse," *Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 4th edition. New Delhi, India*. 2003.
 - [65] N. F. Gray, *WASTEWATER TREATMENT BIOLOGY OF Second Edition*. 2004.
 - [66] F. J. CERVANTES, S. G. Pavlostathis, and A. C. van Haandel, *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters, Principles & Applications*. 2006.
 - [67] P. A. Wilderer, R. L. Irvine, and M. C. Goronszy, *Sequencing Batch Reactor Technology*. IWA Publishing, 2001.
 - [68] B. Operating, M. Standard, and S. Page, "TetraCon 325 / C," 2009.
 - [69] E. Beraldo De Moraes and S. M. Tauk-Tornisielo, "BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY Biodegradation of Oil Refinery Residues Using Mixed- Culture of Microorganisms Isolated from a Landfarming," *Arch. Biol. Technol.* v, 2009.
 - [70] K. S. Jørgensen, J. Puustinen, and A. M. Suortti, "Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles," in *Environmental Pollution*, 2000.
 - [71] G. Li, W. Huang, D. N. Lerner, and X. Zhang, "Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil," *Water Res.*, 2000.
 - [72] J. P. Del'Arco and F. P. De França, "Influence of oil contamination levels on hydrocarbon biodegradation in sandy sediment," *Environ. Pollut.*, 2001.
 - [73] A. M. Brooksbank, J. W. Latchford, and S. M. Mudge, "Degradation and modification of fats, oils and grease by commercial microbial supplements," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2007.
 - [74] S. R. M. Kutty, H. A. Gasim, P. F. Khamaruddin, and A. Malakahmad, "Biological treatability study for refinery wastewater using bench scale sequencing batch reactor systems," *WIT Trans. Ecol. Environ.*, 2011.
 - [75] T. F. Ferreira, M. A. Z. Coelho, and M. H. M. da Rocha-Leão, "Factors influencing crude oil biodegradation by *Yarrowia lipolytica*," *Brazilian Arch. Biol. Technol.*, 2012.
 - [76] E. Rava, E. Chirwa, P. Allison, M. van Niekerk, and M. P. Augustyn, "Removal of hard COD, nitrogenous compounds and phenols from a high-strength coal gasification wastewater stream," *Water SA*, 2015.
 - [77] K. F. Reardon, D. C. Mosteller, and J. D. Bull Rogers, "Biodegradation kinetics of benzene, toluene, and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1," *Biotechnol. Bioeng.*, 2000.
 - [78] F. Berné and J. Cordonnier, *Refining, Petrochemical And Gas Processing Techniques: Industrial Water Treatment*. 1995.

- [79] S. Ward, "DAF designs," *Pollution Engineering*, pp. 26–30, 2010.
- [80] Suez, "Aeration systems." [Online]. Available: <https://www.suezwaterhandbook.com/processes-and-technologies/biological-processes/suspended-growth-cultures/aeration-systems/page-2>. [Accessed: 31-Aug-2018].
- [81] PwC, "IRC," 2018. .
- [82] J. M. Reis, "Projecto II - Estimativa do Investimento e Avaliação Económico--Financeira do Projecto de uma Nova Fábrica." 2017.
- [83] Dorothy Lozowski, "THE CHEMICAL ENGINEERING PLANT COST INDEX." [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/pci-home>. [Accessed: 01-Sep-2018].
- [84] W. McGivney and S. Kawamura, *Cost Estimating Manual for Water Treatment Facilities*. 2008.
- [85] P. Hartman and J. Cleland, "Wastewater treatment performance and cost data to support an affordability analysis for water quality standards," 2007.
- [86] U.S.Environmental Protection Agency, "Wastewater Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors," (*Epa 832-F-99-073*), 1999.
- [87] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 1991.
- [88] Matches, "Matches' Process Equipment Cost Estimates." [Online]. Available: <http://www.matche.com/equipcost/Default.html>. [Accessed: 27-Aug-2018].
- [89] D. E. Garrett, *Chemical Engineering Economics*. Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [90] W. D. Baasel, *Preliminary chemical engineering plant design*. Elsevier B.V., 1977.
- [91] H. Silla, *Chemical Process Engineering: Design And Economics*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [92] J. R. Couper, *Process Engineering Economics*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [93] C. M. Santana, Z. S. Ferrera, M. E. T. Padrón, and J. J. S. Rodríguez, "Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: New approaches," *Molecules*. 2009.
- [94] A. Mittal, "Biological Wastewater Treatment," *August*, pp. 32–44, 2011.
- [95] M. von Sperling, "A new method for the design of sequencing batch reactors (sbr) using the concept of the hindered settling velocity of the sludge," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 19, no. 12, pp. 1223–1231, 1998.
- [96] R. K. Sinnott, *Coulson & Richardson's chemical engineering. Vol. 6, Chemical engineering design*. 2005.
- [97] C. R. Branan, *Rules of Thumb for Chemical Engineers*. 2005.

Anexo: Efluentes de Refinaria

Apresentam-se na Figura I.1 os compostos fenólicos considerados os poluentes prioritários pela EPA [93].

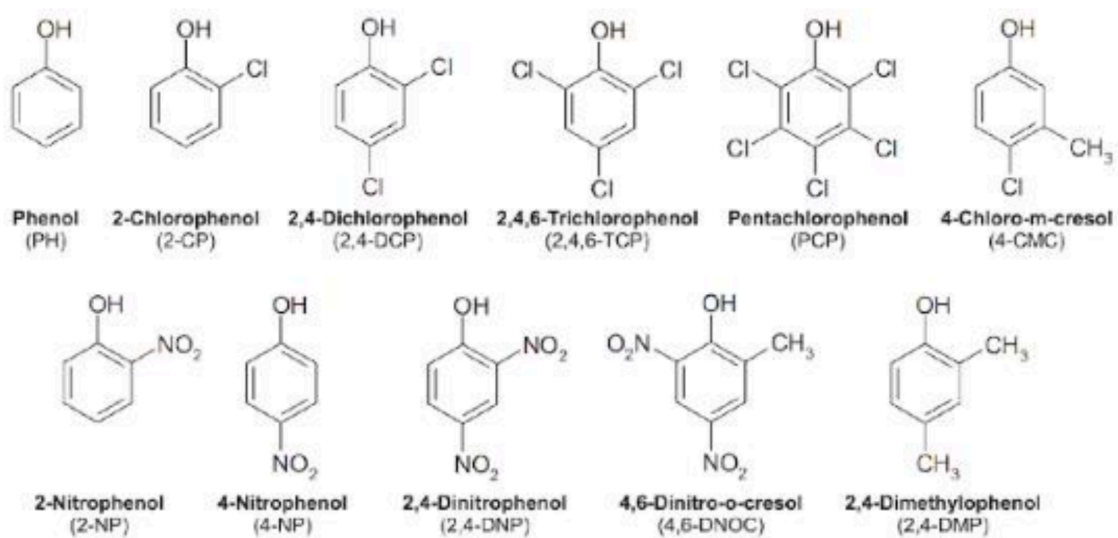


Figura I.1 - Compostos fenólicos considerados prioritários pela EPA



Anexo: Dimensionamento

Nas Figura II.2 e Figura II.1 apresentam-se os esquemas processuais dos diferentes cenários.

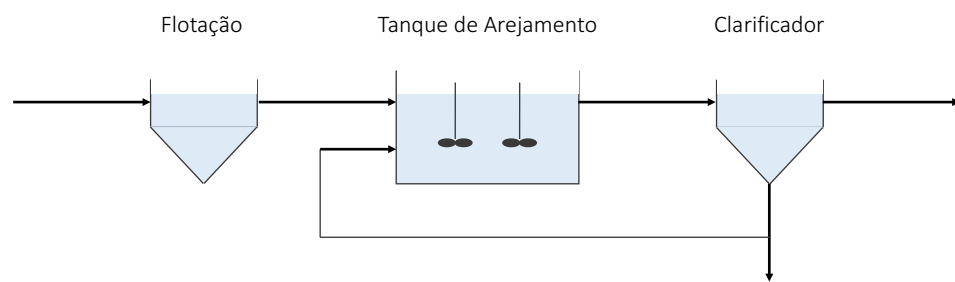


Figura II.1 - Esquema processual 1º/2º cenário

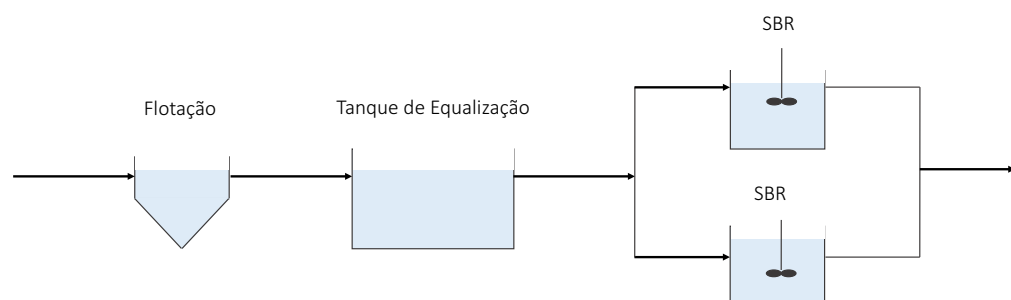


Figura II.2 - Esquema processual 3º cenário

Flotação de ar dissolvido [55, 58, 63, 78]

O dimensionamento da flotação passa pelo cálculo do caudal de recirculação. Foi calculado o caudal de recirculação R pela fórmula seguinte:

$$R = \frac{A/S \cdot SS \cdot Q}{1,3 \cdot S_a (P - 1)}$$

Equação II.1 - Cálculo do caudal de recirculação

Onde, A/S é o rácio ar por sólidos, SS é a concentração de SST e HT, Q é o caudal de entrada, S_a é a solubilidade do ar, P é a pressão atmosférica a 20°C e R é o caudal de recirculação.

Com o caudal de entrada, o de recirculação e a taxa de carga hidráulica (TCH) pode-se calcular a área de superfície.

$$A = \frac{(Q + R)}{TCH}$$

Equação II.2 - Cálculo da área superficial do flotador

Considerando-se a flotação circular obtém-se o diâmetro.

$$D = \sqrt{4 \frac{A}{\pi}}$$

Equação II.3 - Cálculo do diâmetro

Assumindo-se a altura de 4 metros[56], pode-se calcular o volume.

$$V = 4 \cdot A$$

Equação II.4 - Cálculo do volume total da flotação

Tanque de Equalização

Começa-se por ter em conta o tempo de residência e o caudal de forma a calcular o volume nominal disponível no tanque.

$$V = SRT \cdot Q$$

Equação II.5 - Cálculo do volume do tanque de equalização

Reator de Lamas Ativadas [55, 63, 64, 92]

No dimensionamento do reator foi necessário assumir vários parâmetros baseados na literatura. Na Tabela II.1 retiraram-se os parâmetros necessários para o cálculo do volume do reator.

Tabela II.1 - Parâmetros típicos dos processos de lamas ativadas

Processo	SRT, d	F/M kg CQO/kg MLSS.d	MLSS, mg/L
Convencional	3-15	0,2-0,4	1000-3000
Extenso arejamento	20-40	0,04-0,10	2000-5000
SBR	10-30	0,04-0,10	2000-5000

$$V = \frac{S \cdot Q}{F/M \cdot X}$$

Equação II.6 - Cálculo do volume do tanque de arejamento

Após o cálculo do volume, obteve-se o tempo de residência hidráulico (θ),

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Equação II.7 - Cálculo do tempo de residência hidráulico

Assumiu-se um tempo de residência celular médio e calculou-se o caudal de lamas.

$$Q_w = \frac{V \cdot X - SRT \cdot S_0 \cdot V}{X \cdot SRT}$$

Equação II.8 - Cálculo do caudal de lamas

Assumindo que $X_0 = 0$ e $Q_r = \alpha Q$, a expressão abaixo calcula o rácio de recirculação,

$$\alpha = \frac{X}{X_r - X}$$

Equação II.9 - Rácio de recirculação

Da Figura II.3 retira-se o coeficiente de rendimento celular e assim pode-se estimar a produção de lamas assumindo o coeficiente de rendimento celular da literatura.

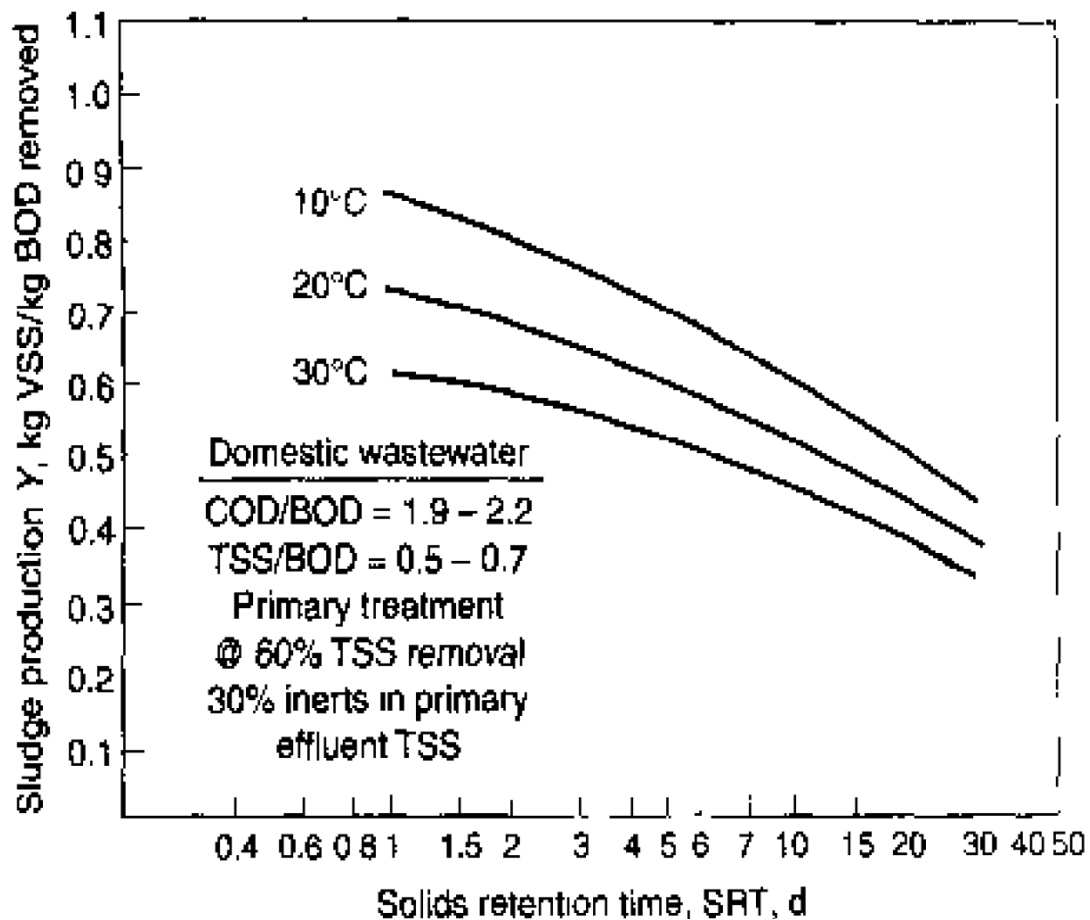


Figura II.3 - Coeficiente de rendimento celular por tempo de residência celular médio

$$P(x) = YQ(S_0 - S) \times 10^{-3}$$

Equação II.10 - Cálculo da produção de lamas no tanque de arejamento

Com isto, pode-se calcular a necessidades de oxigénio do sistema,

$$kg, O_2/d = \frac{Q(S_0 - S) \times 10^{-3}}{f} - 1,42P(x)$$

Equação II.11 - Cálculo da necessidade de oxigénio no tanque de arejamento

O ar teoricamente necessário, assumindo que o ar contém 23,2% de oxigénio é calculado,

$$kg, Ar/d = \frac{kg, O_2/d}{0,232}$$

Equação II.12 - Cálculo da necessidade de ar no tanque de arejamento

Com o caudal mássico necessário de ar e retirando da literatura a taxa de transferência dos arejadores mecânicos calcula-se a potência requerida.

$$P = \frac{kg, Ar/d}{TR}$$

Equação II.13 - Cálculo da potência necessária dos arejadores

Por fim, calcula-se o número de arejadores necessários,

$$N = \frac{P}{P_{arejadores}}$$

Equação II.14 - Cálculo do número de arejadores

Tabela II.2 - Potência típica de arejadores mecânicos

Potência do Arejador, hp	Dimensões do Tanque, ft	
	Altura	Largura
10	10-12	30-40
20	12-14	35-50
30	13-15	40-60
40	12-17	45-65
50	15-18	45-75
75	15-20	50-85
100	15-20	60-90

Clarificador [55, 63]

Para o dimensionamento do decantador secundário é requerido assumir a concentração de sólidos suspensos no reciclo (X) e assim retira-se da literatura o fluxo limitante de sólido (SF).

Tabela II.3 - Valores típicos do fluxo limitante de sólidos

Concentração de sólidos suspensos no reciclo mg/L	8	9	10	11	12
Fluxo limitante de sólido lb/ft ² .h	0,86	0,70	0,58	0,51	0,41

Com isto, calcula-se a área de superfície,

$$A = \frac{(1 + \alpha)QX}{24.SF}$$

Equação II.15 - Cálculo da área da superfície do clarificador

Para o cálculo do diâmetro,

$$D = \sqrt{4 \frac{A}{\pi}}$$

Equação II.16 - Cálculo do diâmetro do clarificador

Assumindo-se a altura de 4 metros[56], pode-se calcular o volume.

$$V = 4.A$$

Equação II.17 - Cálculo do volume total do clarificador

Sequence Batch Reator (SBR) [95]

O dimensionamento do SBR tem em conta a concentração de MLSS, idade das lamas, número de ciclos por dia e o tempo de entrada do efluente.

Considerando-se o número de ciclos (m), pode-se calcular o tempo total do ciclo (T_{total}).

$$T_{total} = \frac{24}{m}$$

Equação II.18 – Cálculo do tempo total de cada ciclo

O tempo de entrada do efluente neste caso é 24 h/d, então o tempo de entrada do efluente durante um ciclo,

$$T_{entrada\ ciclo} = \frac{24}{m}$$

Equação II.19 - Cálculo do tempo de entrada do efluente em cada ciclo

O volume necessário para a reação calcula-se como no processo de lamas ativadas contínuo.

$$V_{reação} = \frac{S.Q}{F/M.X}$$

Equação II.20 - Cálculo do volume de reação

De seguida, é necessário calcular o volume de enchimento com efluente,

$$V_{enchimento} = \frac{Q}{m}$$

Equação II.21 - Cálculo do volume de enchimento do SBR

$$V_{transição} = 0,1.V_{enchimento}$$

Equação II.22 - Cálculo do volume de transição

Assim, pode-se calcular o volume total,

$$V_{total} = V_{reação} + V_{enchimento} + V_{transição}$$

Equação II.23 - Cálculo do volume total do SBR

Tendo-se os volumes calculados e assumindo a altura total 4 metros, pode-se calcular as restantes alturas,

$$H_{enchimento} = \frac{V_{enchimento}}{\frac{V_{tot}}{4}}$$

Equação II.24 - Cálculo da altura de enchimento do SBR

$$H_{transição} = 0,1 \cdot H_{enchimento}$$

Equação II.25 - Cálculo da altura de transição do SBR

$$H_{reação} = H_{total} - (H_{enchimento} + H_{transição})$$

Equação II.26 - Cálculo da altura de reação do SBR

As equações demonstradas a seguir são relativas ao tempo de cada fase num ciclo

$$T_{enchimento} = \frac{T_{entrada\ ciclo}}{n}, \text{ com } n = \text{número de reatores}$$

Equação II.27 - Cálculo do tempo de enchimento do SBR

$$T_{ativo} = T_{total} \frac{V_{reação}}{V_{total}}$$

Equação II.28 - Cálculo do tempo ativo do SBR

$$T_{reação} = T_{ativo} - T_{enchimento}$$

Equação II.29 - Cálculo do tempo de reação

Para calcular-se o tempo de sedimentação, primeiro a velocidade de sedimentação da interface lamas-líquido tem que ser calculada.

$$v = k e^{-v_0 X}$$

Equação II.30 - Cálculo da velocidade de sedimentação

Onde, v é a velocidade de sedimentação, k , v_0 constantes e X a concentração de MLSS no reator.

O tempo de sedimentação é então calculado por,

$$T_{sedimentação} = \frac{(H_{transição} + H_{enchimento})}{v}$$

Equação II.31 - Cálculo do tempo de sedimentação

Por fim, calcula-se o tempo de *idle*.

$$T_{idle} = T_{total} - (T_{ativo} + T_{sedimentação} + T_{draw})$$

Equação II.32 - Cálculo do tempo de *idle*

Bombas [94, 95]

As bombas são equipamentos usados para propulsionar líquidos por meio mecânico e são divididas em duas classes principais:

- Bombas dinâmicas, como por exemplo bombas centrífugas.
- Bombas de deslocamento positivo, como por exemplo bombas recíprocas e bombas de diafragma.

Considerou-se que a gama de velocidades para a aspiração das bombas tem como valor máximo 1,5 m/s e na descarga pode variar entre 1 e 3 m/s.

A queda de pressão associada à altura é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta P_{Altura} = \rho g \Delta z$$

Equação II.33 - Queda de pressão associada à altura

Onde g é a aceleração da gravidade e Δz é a diferença de altura entre equipamentos

A perda de carga total na linha é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta P_{Total} = \Delta P_{Linha} + \Delta P_{Acessórios} + \Delta P_{Altura} + \Delta P_{Válvula\ de\ controlo}$$

Equação II.34 - Perda de carga total na linha

Sendo que a perda de carga na válvula de controlo é 30% da ΔP_{Total} , tem-se que ΔP_{Total} pode ser determinado pela seguinte fórmula:

$$\Delta P_{Total} = \frac{\Delta P_{Linha} + \Delta P_{Acessórios} + \Delta P_{Altura}}{0,7}$$

Equação II.35 - Perda de carga total na linha

Depois de encontrar o valor para a perda de carga total é possível determinar o valor de $\Delta P_{Válvula\ de\ controlo}$.

A energia necessária para transportar um líquido de um equipamento para outro por meio de uma tubagem é dada por:

$$g \Delta z + \frac{\Delta P}{\rho} - \frac{\Delta P_f}{\rho} - W = 0$$

Equação II.36 - Energia necessária para transportar um líquido

Onde, W é o trabalho efetuado, ΔP é a diferença de pressão dos equipamentos e ΔP_f é a queda de pressão na linha.

A potência fornecida à bomba é dada por:

$$P_P = \frac{Wm}{\eta_P}$$

Equação II.37 - Potência fornecida à bomba

Onde, m é o caudal mássico e η_P é a eficiência da bomba

Pump Type ^d	Flow Range ^a gal/min	Pressure Range ^b Head, ft	Pump Efficiency %
Positive Displacement Reciprocating	10 to 10,000	1.0x10 ⁶ max	70 at 10 hp 85 at 50 hp 90 at 500 hp 50 at 80 hp
Rotary	1 to 5,000	50,000 max	
Dynamic Centrifugal Single Stage Multistage	15 to 5,000 20 to 11,000	500 max 5,500 max	45 at 100 gal/min 70 at 500 gal/min 80 at 10,000 gal/min 65 to 85
Axial	20 to 100,000	40	

a) To convert to m³/min multiply by 0.003785. d) Source of data: Ref 4.

b) To convert to meters multiply by 0.3048.

c) To convert to kW multiply by 0.7457.

Source Ref. 46.

Figura II.4 - Eficiência para bombas de deslocamento positivo e dinâmicas

A escolha do valor da eficiência teve em conta a Figura II.4. Para valores não compatíveis com a tabela ou quando não é possível a sua aproximação esta foi calculada pela Equação II.38:

$$\eta_P = 80 - 0,2855F + 3,78 \times 10^{-4}FG - 2,38 \times 10^{-7}FG^2 + 5,39 \times 10^{-1}F^2 - 6,93 \times 10^{-7}F^2G + 4 \times 10^{-10}F^2G^2$$

Equação II.38 - Eficiência da bomba

Onde, F é a elevação do líquido e G é o caudal volumétrico.

A fórmula anterior tem uma gama de aplicabilidade entre 50 e 300 ft e 100 e 1000GPM

Para caudais entre 25 e 99 GPM a eficiência pode ser obtida usando a última equação para 100 GPM e no fim subtrair pelo produto de 0.35% por GPM com a diferença entre 100 GPM e o caudal objetivo.



Anexo: Avaliação económica

Na Tabela III.1, Tabela III.2, Tabela III.3, Tabela III.4, Tabela III.5 e Tabela III.6 demonstra-se o cálculo das parcelas de custos de fornecimentos e serviços externos e custos com pessoal dos diferentes cenários.

Tabela III.1 - Custos de fornecimentos e serviços externos, 1º cenário

FSE	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Manutenção	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€
Utilidades e Serviços	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€	97 m€
Fornecimentos diversos	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€	18 m€
Custos indiretos	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€
Total	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€	247 m€

Tabela III.2 - Custos com pessoal, 1º cenário

Gastos com pessoal	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Mão de obra de controlo	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
Manutenção	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€	58 m€
Custos indiretos	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€	75 m€
Total	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€	267 m€

Tabela III.4 - Custos de fornecimentos e serviços externos, 2º cenário

FSE	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Manutenção	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€
Utilidades e Serviços	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€	144 m€
Fornecimentos diversos	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€	28 m€
Custos indiretos	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€
Total	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€	360 m€

Tabela III.3 - Custos com pessoal, 2º cenário

Gastos com pessoal	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Mão de obra de controlo	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
Manutenção	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€	92 m€
Custos indiretos	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€	95 m€
Total	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€	321 m€

Tabela III.5 - Custos de fornecimentos e serviços externos, 3º cenário

FSE	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Manutenção	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€
Utilidades e Serviços	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€	96 m€
Fornecimentos diversos	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€	19 m€
Custos indiretos	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€
Total	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€	258 m€

Tabela III.6 - Custos com pessoal, 3º cenário

Gastos com pessoal	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
Mão de obra de controlo	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€	133 m€
Manutenção	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€	64 m€
Custos indiretos	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€	79 m€
Total	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€	276 m€